N° d'ordre :
107

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

André LECERF

1re *THÈSE*

Sur quelques propriétés chimiques des oxydes TiO et Ti_2O_3. Préparation et étude de nouveaux composés ternaires oxygénés du titane trivalent

2e *THÈSE : Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 1er octobre 1962 devant la Commission d'examen :

M. le Doyen BRUS — *Président*

MM. CHAUDRON, Membre de l'Institut
BOHMER
GAY
HAGENMULLER
— *Examinateurs*

MASSON & Cie, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1962

N° d'ordre :
107

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

André LECERF

1re *THÈSE*

Sur quelques propriétés chimiques des oxydes TiO et Ti_2O_3. Préparation et étude de nouveaux composés ternaires oxygénés du titane trivalent

2e *THÈSE : Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 1er octobre 1962 devant la Commission d'examen :

M. le Doyen BRUS — *Président*

MM. CHAUDRON, Membre de l'Institut
BOHMER
GAY
HAGENMULLER — *Examinateurs*

MASSON & Cie, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1962

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DES SCIENCES

	MM.	
Doyen	BRUS.	
Doyens honoraires	CHAINE.	
	MERCIER.	
Professeurs honoraires	DAURE	Recteur de l'Académie de Caen.
	CHAINE.	
	KASTLER	Professeur à la Sorbonne.
	QUELET	Professeur à la Sorbonne.
	PISOT	Professeur à la Sorbonne.
	Mlle JOSIEN	Professeur à la Sorbonne.
Professeurs	MERCIER	Radioélectricité.
	DANGEARD	Botanique.
	GENEVOIS	Chimie biologique et Physiologie végétale.
	MILLOUX	Calcul infinitésimal.
	CAU	Physique expérimentale.
	BRUS	Chimie.
	AVEL	Zoologie et Physiologie animale.
	ROUSSET	Physique générale.
	ROGER	Mécanique rationnelle.
	WEILL	Anatomie comparée et Embryogénie.
	DUFRESNOY	Mathématiques générales.
	LAFON	Physiologie générale.
	BOUNHIOL	Biologie animale.
	SERVANT	Physique.
	CALAS	Chimie organique.
	GAY	Minéralogie.
	LAMARE	Géologie.
	PACAULT	Chimie physique.
	SCHŒLLER	Géologie.
	DAVID	Biologie végétale.
	COLMEZ	Méthodes Mathématiques de la Physique.
	CAMBAR	Biologie animale.
	VIGNEAUX	Géologie.
	PANOUSE	Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc).
	ARZELIES	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc).
	RIBEREAU-GAYON	Œnologie et Chimie agricole.
	RISS	Mathématiques (détaché à l'Institut Français au Maroc).
	GUIZONNIER	Physique.
	HAGET	Zoologie expérimentale.
	SEMIROT	Astronomie.
	CHASTEL	Physique nucléaire.
	HAGENMULLER	Chimie minérale.
	ALLARD	Chimie.
	CREAC'H	Biologie animale S. P. C. N.
	LOUDETTE	Mécanique physique
	PATY	Chimie.
	SECHET	Botanique.
	HOARAU	Chimie physique.
	BORDES	Anthropologie et Préhistoire.
	LAFARGUE	Physique (Collège Scientifique Universitaire de Pau).
	LALANDE	Chimie appliquée.
	ENNOUCHI	Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc).
	Mme GAYRAL	Botanique (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc).
	MAURET	Chimie organique (Collège Scientifique Universitaire de Pau).

Professeurs	EYME	Botanique.
	CASADEVALL	Chimie (C. S. U. de Pau).
	VALENTIN	Physique.
	FRAINNET	Chimie organique.
	RUAMPS	Physique électronique.
	DESCHAMPS	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc).
	PISTOULET	Physique (C. S. U. de Pau).
	MARCHAND	Chimie.
	Mme TISON	Calcul des probabilités.
Maître de conférences honoraire	DE PUYMALY.	
Maîtres de conférences	SOURISSEAU	Chimie M. P. C.-S. P. C. N.
	BLONDEL	Mathématiques M. P. C.
	CLASTRE	Cristallographie physique.
	LEMANCEAU	Chimie.
	PEREZ Y JORBA.	Physique.
	GOTTIS	Géologie approfondie.
	JOUSSOT-DUBIEN	Chimie M. P. C.-S. P. C. N.
	Mlle FAURE-MURET	Géologie (détachée à la Faculté des Sciences de Rabat).
	LUBET	Zoologie (détaché à l'Institut des Hautes Études de Tunis).
	BAGANAS	Mathématiques.
	Mlle LAFFITTE	Physique M. G. P.
	LOCHET	Physique.
	ROCH	Physique théorique.
	VALADE	Chimie organique.
	VINDT	Biologie végétale.
	REGNIER	Mathématiques.
	PETIT	Physique corpusculaire.
	BARAUD	Chimie biologique.
	BOTHOREL	Chimie.
	CARDO	Psychophysiologie.
	BERTHE	Mathématiques (C. S. U. de Pau).
	CLIN	Géologie.
	BONNEVAY	Physique théorique.
	SIMONOFF	Chimie physique
	CHARRU	Physique MPC.
	N	Mathématiques
Secrétaire principal	ARTIGUELONG.	

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

R. UNIV.
BIBLIOTHEK
LEIPZIG

Ce travail a été effectué au laboratoire de M. le Professeur Hagenmuller. Nous exprimons notre profonde gratitude à notre Maître pour sa constante sollicitude, et ses encouragements bienveillants, qui nous ont permis de mener ce travail à bonne fin.

M. le Professeur Chaudron, Membre de l'Institut, M. le Doyen Brus, MM. les Professeurs Bohmer et Gay ont bien voulu nous faire l'honneur de constituer notre jury de thèse. Nous les prions de bien vouloir agréer ici l'expression de notre respectueuse reconnaissance.

Nous remercions M. le Professeur Chrétien pour le bienveillant intérêt qu'il nous a toujours témoigné, ainsi que M. le Professeur Vallet.

Notre gratitude va également à l'équipe du laboratoire, en particulier à M. Antoine Hardy, pour l'aide précieuse qu'il nous a apportée dans nos recherches structurales, et à MM. Michel Tournoux et Marc Onillon pour leur fructueuse collaboration.

Nous remercions enfin M. le Directeur général du Centre National de la Recherche Scientifique pour l'aide matérielle qu'il nous a apportée au cours de ce travail.

Référence : *Thèse de Bordeaux*, 1962.

Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de Bordeaux
(Professeur P. Hagenmuller)
351, Cours de la Libération, Talence (Gironde)

SUR QUELQUES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES OXYDES TiO ET Ti_2O_3

PRÉPARATION ET ÉTUDES DE NOUVEAUX COMPOSÉS TERNAIRES OXYGÉNÉS DU TITANE TRIVALENT

Par

André LECERF

INTRODUCTION

L'importance du titane comme métal industriel ne cesse de croître. Sa faible densité, égale à la moitié environ de celle de l'acier, ses propriétés mécaniques et réfractaires en font un métal de choix. La métallurgie du titane se heurte toutefois à deux difficultés :

1° Il dissout la plupart des gaz, en particulier l'oxygène, l'azote et l'hydrogène, même à des températures modérées et sous de très faibles pressions. Selon Bumps (1) *et Rostocker* (2) *la solubilité de l'oxygène dans le titane α atteindrait 34 atomes p. 100 à 900° C.*

2° A l'état liquide il réagit avec tous les réfractaires.

Le titane se trouve en abondance dans l'écorce terrestre, dont il représente 1 p. 100 environ; après l'aluminium et le fer, c'est le métal industriel le plus répandu. Les minerais sont des oxydes du degré 4 : dioxyde TiO_2 *ou oxydes doubles, essentiellement l'ilménite* $FeTiO_3$.

Le minerai est traité en vue de l'extraction du dioxyde. Celui-ci est transformé en chlorure, qu'on réduit par le magnésium pour obtenir l'éponge de titane, purifiée ensuite par fusion en atmosphère inerte.

Il eût été souhaitable de passer directement de l'oxyde au métal à l'aide d'un réducteur approprié. L'étude thermodynamique de Kubachewski et Dench (3) *a montré que même les réducteurs les plus énergiques permettaient difficilement l'élimination des dernières traces d'oxygène : la réduction de* TiO_2 *par le magnésium laisse subsister 2 p. 100 en poids d'oxygène, celle de* TiO_2 *par le calcium 0,07 p. 100. A notre connaissance aucun procédé de ce type n'a donné jusqu'ici d'application industrielle.*

Le dioxyde se présente sous trois formes allotropiques : l'anatase, la brookite et le rutile, cette dernière variété étant stable à haute température.

La réduction partielle de TiO_2 *donne naissance à divers oxydes. Trois d'entre eux seulement sont incontestables à l'heure actuelle : l'oxyde trivalent* Ti_2O_3 *et le monoxyde* Ti O,

(1) Bumps, Kessler et Hansen, *Tr. Amer. Soc. Met.*, 1953, **45**, 1008.
(2) Rostocker, *J. Metals*, 1952, **4**, 981.
(3) Kubachewski et Dench, *J. Inst. Met.*, 1953, **82**, 87.

très anciennement connus, l'oxyde double Ti_3O_5, *dont l'existence a été longtemps mise en doute.*

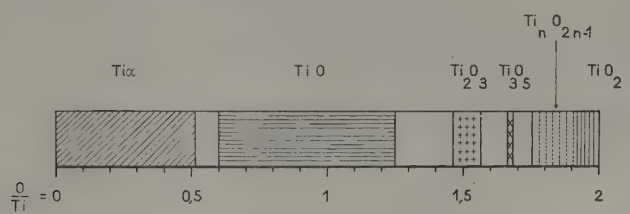

FIG. 1. — *Phases du système titane-oxygène.*

La composition de Ti_2O_3 *s'écarte peu de la stœchiométrie, les deux valeurs extrêmes étant* $TiO_{1,46}$ *et* $TiO_{1,56}$ *(Ehrlich)* [4].

Le domaine d'existence de TiO *est par contre un des plus vastes de la chimie minérale : sa formule s'étend de* $TiO_{0,6}$ *à* $TiO_{1,25}$ *(Ehrlich)* [4], *les lacunes semblant être attribuables simultanément aux deux éléments* [5].

L'oxyde Ti_3O_5, *qui a été signalé pour la première fois par Ehrlich* [4], *a été obtenu par Freundlich* [6] *à partir de l'ilménite. Son existence a été confirmée par une étude structurale d'Asbrink et Magnéli* [7], *qui mettent en évidence deux variétés allotropiques, l'une monoclinique, l'autre de type anosovite. La composition de* Ti_3O_5 *varie dans des limites très étroites.*

Les oxydes de formule Ti_nO_{2n-1} $(4 \leqslant n \leqslant 10)$, *préparés par Magnéli et ses collaborateurs, semblent posséder une structure très voisine de celle du rutile, sans qu'il y ait à proprement parler phases distinctes.*

Par contre l'oxyde Ti_3O_4 *signalé par Piccini et Marino* [8] *ne semble pas avoir d'existence réelle. Les travaux relatifs à un sous-oxyde de formule* Ti_3O_2 *ou* Ti_4O_3 *n'ont pas été confirmés (Jenkins)* [9].

La figure 1 donne schématiquement l'état actuel de nos connaissances sur le système titane-oxygène.

Les propriétés chimiques du dioxyde sont bien connues. Un grand nombre de titanates ont été préparés et étudiés, ouvrant la voie à des applications importantes dans l'industrie électrique et électronique. Au contraire les oxydes inférieurs ont fait l'objet de très peu de travaux, les recherches ayant porté essentiellement sur leurs caractères physiques.

Nous nous sommes proposé dans ce travail d'approfondir et d'élargir nos connaissances sur la chimie des oxydes inférieurs du titane.

La première partie de cette étude est consacrée au monoxyde dont nous avons précisé la nature en le faisant réagir avec le gaz chlorhydrique et le soufre.

Une seconde partie est consacrée à l'oxyde Ti_2O_3 *Nous avons montré la difficulté d'obtenir des composés ternaires oxygénés du titane trivalent. Trois nouveaux composés ont été préparés et leur structure déterminée :* $LiTiO_2$, $MgTi_2O_4$, $MnTi_2O_4$.

Une étude de Ti_3O_5, *qui est un oxyde double faisant intervenir deux atomes de titane trivalent pour un de titane tétravalent, ne présentait pas d'intérêt fondamental. Nous y avons renoncé pour le moment.*

LE MONOXYDE DE TITANE TiO

Les propriétés chimiques du monoxyde de titane TiO sont peu connues : TiO s'oxyde à l'air à partir de 400° C, l'oxydation complète conduit au dioxyde, mais la réaction est lente jusqu'à 800° C environ. A l'abri de l'air il se dissout très lentement dans les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés, le titane passant à un degré d'oxydation mal défini (Dawihl et Schröter) [10].

Toute étude en solution aqueuse du comportement chimique de TiO était nécessairement équivoque, en raison du caractère oxydant de l'eau vis-à-vis des ions de valence inférieure du titane. Seule une étude par voie sèche était susceptible de nous apporter des éclaircissements sur la nature de TiO. Nous avons fait appel d'une part au gaz chlorhydrique, d'autre part au soufre.

I. — ACTION DU GAZ CHLORHYDRIQUE

1. — Préparation des produits utilisés

Le monoxyde utilisé a été obtenu par réduction du dioxyde par le métal :

$$TiO_2 + Ti \rightarrow 2\,TiO.$$

Le mélange est comprimé en pastilles et chauffé 10 heures sous argon à 1 300° C ; le même traitement est répété après broyage. L'analyse radiocristallographique permet de vérifier que TiO est la seule phase présente. La composition exacte du produit est déterminée par calcination oxydante à 1 100° C dans l'air,

(4) EHRLICH, *Z. Electroch.*, 1939, **45**, 362.
(5) STRAUMANIS et LI, *Z. Anorg. Chem.*, 1960, **305**, 143.
(6) FREUNDLICH, *Thèse Paris*, 1952.
(7) ASBRINK et MAGNELI, *Acta Cryst.*, 1959, **12**, 575.
(8) PICCINI et MARINO, *Z. Anorg. Chem.*, 1902, **32**, 55.
(9) JENKINS et BUMPS, travaux inédits. *A Handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys*, W. B. Pearson Pergamon Press, London, 1958, 1029.
(10) DAWIHL et SCHRÖTER, *Z. Anorg. Chem.*, 1937, **233**, 178.

on déduit la teneur en oxygène du gain de poids observé. Il est possible de préparer, au choix, un produit stœchiométrique, excédentaire en titane ou en oxygène.

Le gaz chlorhydrique est préparé par action à froid de l'acide sulfurique concentré sur des cristaux de chlorure de sodium. Le gaz obtenu est pratiquement anhydre, les dernières traces d'humidité étant éliminées par refroidissement à — 70° C et passage sur une colonne à anhydride phosphorique.

2. — Description de la réaction

La réaction est effectuée en nacelle de silice, soit par passage d'un courant gazeux sur l'oxyde, soit dans une enceinte fermée de volume connu dont on mesure la pression en tenant compte des corrections de température et de pression atmosphérique. Elle commence à 290° C mais la plupart des expériences ont été effectuées à 500° C, température à laquelle la réaction est relativement rapide.

Dans un premier stade l'action du gaz chlorhydrique sur TiO donne naissance à un dégagement d'hydrogène et de tétrachlorure volatil qui se condense dans les parties froides de l'appareil en un liquide incolore, caractérisé par son point d'ébullition ($E_{760} = 136°$ C) et par analyse chimique. Les diagrammes Debye-Scherrer mettent en évidence la formation de dioxyde TiO_2.

Le schéma réactionnel est le suivant :

$$2\,TiO_{1-x} + 4(1+x)\,HCl \rightarrow (1-x)\,TiO_2 + (1+x)\,TiCl_4 + 2(1+x)\,H_2 \qquad (1)$$

Sous l'action du gaz chlorhydrique en excès, TiO_7 obtenu disparaît progressivement avec dépôt sur les parois froides d'un produit jaune extrêmement hygroscopique. A 500° C sous une pression de gaz HCl de 760 mm, 50 p. 100 de TiO_2 formé disparaissent en 29 heures environ.

Une étude radiocristallographique en fonction du temps montre que le dioxyde formé est constitué initialement d'un mélange d'anatase et de rutile. Lorsque la réaction se prolonge la phase rutile seule apparaît. Deux hypothèses sont susceptibles d'expliquer cette évolution :

a) Il y a formation simultanée d'anatase et de rutile, l'anatase métastable disparaissant avant le rutile, sa vitesse de réaction étant plus élevée.

b) L'anatase se forme seule lors de la destruction du réseau de TiO, le rutile résultant d'une transformation ultérieure sous l'effet des gaz réactionnels.

Nous avons été amené à étudier l'action du gaz chlorhydrique sur TiO_2 pour éclaircir ce point et pour préciser la nature du produit d'addition formé.

3. — Action du gaz chlorhydrique sur TiO_2

Les études effectuées en enceinte fermée en collaboration avec M. Tournoux [11] montrent qu'aux erreurs d'expérience près les vitesses d'attaque de l'anatase et du rutile sont égales ; nous rejetons donc la première hypothèse. D'autre part les diagrammes de diffraction X effectués en cours de réaction dans le cas de l'anatase ne permettent de déceler aucune transformation en rutile, il faut donc admettre que le gaz chlorhydrique ne peut pas être, à lui seul, responsable de cette évolution.

Pour conclure définitivement nous avons soumis à l'action du gaz chlorhydrique, non plus l'oxyde TiO, mais un mélange en proportions stœchiométriques d'anatase et de titane métallique de manière à mettre l'anatase en présence d'une phase gazeuse identique à celle de la réaction (1).

La raie principale du rutile (3,25 Å) apparaît sur le spectre X du résidu d'attaque : comme elle est beaucoup plus intense que les autres, l'absence de celles-ci ne nous a pas surpris. Nous avons conclu à une transformation de l'anatase en rutile lors de l'action du gaz chlorhydrique sur l'oxyde TiO.

Pour déterminer la formule du produit d'addition volatil formé, nous avons fait réagir à volume constant à 500° C, HCl en excès sur TiO_2. La masse d'oxyde disparue et la quantité de gaz combiné, mesurée par variation de pression, sont telles à chaque instant que le rapport moléculaire HCl/TiO_2 est égal à deux. Un seul composé se forme donc, sa formule dualistique est :

$$TiO_2, 2\,HCl.$$

Ce composé rappelait beaucoup par sa couleur et son hygroscopicité un produit obtenu par ailleurs par hydrolyse ménagée du tétrachlorure $TiCl_4$. Nous avons vérifié que celui-ci était tel que le rapport atomique Cl/Ti était très voisin de 2 également.

Dans les deux cas nous avons isolé le produit par scellement en tube de verre et établi un spectre Seeman-Bohling après ouverture du tube en boîte sèche. Les deux diagrammes obtenus sont identiques et présentent deux raies fortes, assez floues, correspondant à des distances réticulaires de 4,12 et 3,69 Å.

Nous en concluons que le composé d'addition TiO_2, 2 HCl n'est autre qu'un hydroxychlorure $Ti(OH)_2Cl_2$. L'action du gaz chlorhydrique sur TiO_2 conduit au même composé que l'action ménagée de l'eau sur $TiCl_4$:

$$TiO_2 + 2\,HCl \rightarrow Ti(OH)_2Cl_2 \qquad (2)$$

$$TiCl_4 + 2\,H_2O \rightarrow Ti(OH)_2Cl_2 + 2\,HCl \qquad (3)$$

[11] HAGENMULLER, LECERF et TOURNOUX, *Compt. Rend.*, 1959, **248**, 2009.

4. — Étude cinétique de l'action du gaz chlorhydrique sur TiO_2

Nous avons étudié la vitesse de réaction entre HCl et TiO_2 en mesurant la pression dans l'enceinte en fonction du temps. Le tableau suivant établi à 500° C montre que, lorsqu'on opère sur une quantité identique de dioxyde, le temps de demi-réaction est inversement proportionnel à la pression initiale. Cette propriété caractérise une réaction d'ordre 2.

Masse de TiO_2 utilisée : 300 mg.

Temps de demi-réaction t 1/2	Pression initiale P_0	$P_0 . t_{1/2} = Cte$
68 heures	310 mm	$2{,}11 . 10^4$
44 »	460 »	$2{,}02 . 10^4$
28 »	795 »	$2{,}22 . 10^4$

La figure 2 donne la variation de la pression en fonction du temps au cours de diverses opérations.

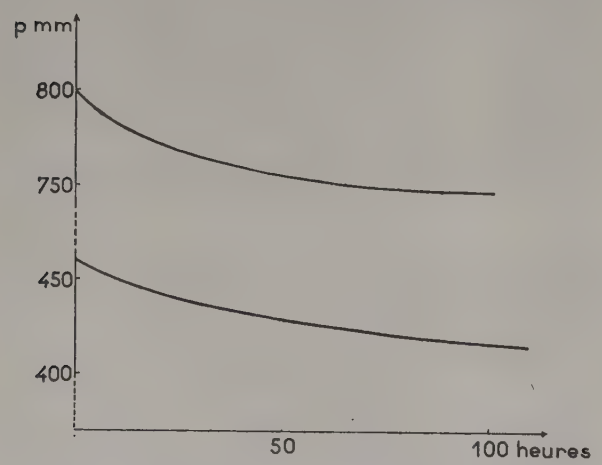

FIG. 2. — *Variation de la pression de gaz* HCl *en fonction du temps.*

Les courbes obtenues ont une allure exponentielle et la relation suivante les exprime avec une bonne approximation :

$$p = P_1 + (P_0 - P_1)e^{-Kt} \qquad (1)$$

P_0 : pression initiale ;
p : pression à l'instant t ;
K : constante à température donnée ;
P_1 : pression lorsque la réaction est terminée.
Il en résulte un temps de demi-réaction.

$$t_{1/2} = \frac{1}{K} \text{Log } 2.$$

Comme les temps de demi-réaction sont inversement proportionnels aux pressions initiales :

$$t_{1/2} = \frac{1}{kP_0} \text{Log } 2 \qquad \text{avec} \quad K = kP_0$$

d'où :

$$k = \frac{1}{P_0 t_{1/2}} \text{Log } 2.$$

L'expression (1) s'écrit alors :

$$p = P_1 + (P_0 - P_1)e^{-kP_0 t}. \qquad (2)$$

Nous avons déterminé la valeur de k à 500° C :

$$k = 171 \text{ C. G. S.}$$

Soit m_0 la masse de dioxyde introduite et m celle qui n'est pas encore entrée en réaction à l'instant t lorsque la pression est p.

$$x = \frac{m}{m_0}$$

est la fraction de TiO_2 qui subsiste.

Nous avons l'égalité :

$$\frac{p - P_1}{P_0 - P_1} = \frac{m}{m_0} = x.$$

Or, d'après la relation (2) :

$$\frac{p - P_1}{P_0 - P_1} = e^{-kP_0 t}.$$

Il en résulte :

$$x = e^{-kP_0 t}.$$

Nous en concluons que la fraction de TiO_2 qui subsiste au cours de la réaction décroît en fonction du temps de façon exponentielle.

Le monoxyde se dismute donc par action du gaz chlorhydrique en donnant d'une part de l'anatase, d'autre part le tétrachlorure dans une proportion qui dépend du rapport O/Ti. L'anatase sous l'effet des gaz résiduels se transforme ensuite en rutile. Même aux températures les plus basses il ne se forme pas d'oxychlorure.

Le dioxyde formé, sous ses deux variétés allotropiques, réagit ultérieurement avec le gaz chlorhydrique et donne un produit d'addition volatil de formule TiO_2, 2 HCl. Nous avons identifié ce produit à l'hydroxychlorure $Ti(OH)_2Cl_2$, obtenu par hydrolyse ménagée du tétrachlorure.

Une étude cinétique de la réaction du gaz chlorhydrique sur le dioxyde a montré que la réaction est d'ordre 2 et que la fraction de phase solide qui subsiste dans la nacelle décroît avec le temps de façon exponentielle.

II. — ACTION DU SOUFRE SUR LE MONOXYDE DE TITANE

Pour étendre et recouper les résultats obtenus par l'action du gaz HCl, nous avons fait réagir le soufre sur le monoxyde de titane.

Nous avons opéré en tube scellé. La réaction avec le soufre commence à 300° C mais à cette température elle est extrêmement lente. Nous avons généralement opéré à 550° C, température maxima d'utilisation du verre pyrex ; la réaction est alors achevée au bout de quatre jours. Le résidu de soufre éventuel est éliminé au sulfure de carbone.

Le produit obtenu est attaqué par le mélange carbonate de sodium-bioxyde de sodium, le soufre est dosé à l'état de sulfate de baryum et le titane à l'état de dioxyde.

Lorsque dans le mélange initial le rapport moléculaire S/TiO est inférieur à 1,50 il ne reste plus de soufre libre une fois la réaction terminée. Pour un rapport supérieur à 1,50, la quantité de soufre combiné est toujours telle que S/TiO = 1,50.

L'analyse radiocristallographique permet de déterminer la nature des phases en présence. Il se forme toujours du dioxyde — la variété obtenue est l'anatase — et un ou deux sulfures, dont la nature dépend du rapport S/TiO et de la température.

Aux températures inférieures ou égales à 550° C et pour un monoxyde stœchiométrique, les résultats suivants ont été obtenus :

A) $S/TiO \geqslant 1{,}50$.

Le sulfure formé est le trisulfure TiS_3. La figure 3 donne le spectre X obtenu après lavage au sulfure de carbone, ainsi que les spectres de l'anatase et de TiS_3.

FIG. 3.

L'équation de réaction s'écrit :

$$2\,TiO + 3\,S \rightarrow TiO_2 + TiS_3.$$

Comme avec le gaz chlorhydrique, le monoxyde se dismute en deux phases de proportions égales. L'oxygène présent dans la maille de TiO, constitue avec la moitié des atomes de titane le réseau de l'anatase, l'autre moitié s'alliant avec le soufre présent pour former TiS_3.

B) $S/TiO < 1{,}50$.

Nous avons comparé les spectres X obtenus dans des conditions équivalentes et aux mêmes températures pour le système titane-soufre. L'expérience montre que les diagrammes relatifs au système TiO — S pour un rapport donné $S/TiO = n$ sont identiques au spectre de l'anatase près à ceux du système Ti — S pour $S/Ti = 2n$.

Nous n'avons observé que deux sulfures, le trisulfure déjà mentionné et le monosulfure TiS. Trois cas peuvent être distingués.

a) $0{,}50 < S/TiO < 1{,}50$. — Les spectres X mettent en évidence un mélange de TiS_3 et de monosulfure TiS, qui se forme selon la réaction :

$$2\,TiO + S \rightarrow TiO_2 + TiS.$$

b) $S/TiO = 0{,}50$. — TiS seul apparaît.

c) $S/TiO < 0{,}50$. — TiS se forme seul, mais il reste du monoxyde non attaqué.

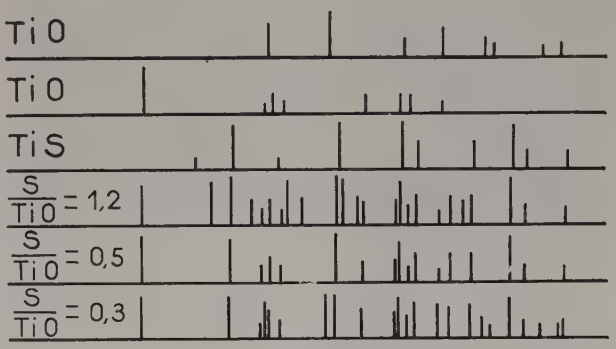

FIG. 4.

La figure 4 permet de comparer les spectres X obtenus dans ces trois cas.

Tous les auteurs s'accordent pour admettre que la composition de TiS_3 s'écarte très peu de la stœchiométrie. Par contre, l'étendue du domaine d'existence de TiS est assez vaste mais seule la limite supérieure a été précisée : $TiS_{1,04}$. Le domaine d'existence de TiS_3 aurait donc en fait pour limite inférieure $S/TiO = 0{,}52$, au lieu de $S/TiO = 0{,}50$.

Pratiquement l'état de cristallisation médiocre des produits obtenus ne permet pas de mettre en évidence une limite aussi précise. En tout état de cause la détermination exacte du domaine d'existence de TiS, qui varie d'ailleurs légèrement avec la température, sort du cadre de l'étude des propriétés chimiques du monoxyde de titane.

Bénard et Jeannin [12] ont étudié en tube scellé la dissociation du trisulfure en fonction de la température, selon :

$$TiS_3 \leftrightarrows TiS_2 + S.$$

La température de transformation dépend de la pression de soufre ; pour une composition globale correspondant à TiS_3, cette température est de 625° C environ. Opérant à 550° C il n'est donc pas surprenant que nous n'ayons pas obtenu TiS_2.

Il existe un quatrième sulfure de titane dont la formule est d'ailleurs contestée : Ti_2S_3 [13] ou Ti_3S_4 [14] ; sa préparation exige une température élevée, environ 1 000° C ; pas plus que TiS_2 cette phase n'était donc observable à 550° C.

Le monoxyde de titane se dismute sous l'action du soufre selon un type de réaction analogue à celle du gaz chlorhydrique. La moitié du titane donne avec l'oxygène de l'anatase, l'autre moitié s'unit au soufre. Il se forme un ou deux sulfures, les mêmes que par union directe du métal et du soufre dans des conditions identiques.

A 550° C, quelle que soit la quantité de soufre mise en jeu, nous n'observons que le trisulfure TiS_3 et le monosulfure TiS, en bon accord avec les travaux antérieurs.

III. CONCLUSIONS

L'étude de deux réactions du monoxyde, l'action du gaz chlorhydrique et celle du soufre, montre que TiO se dismute en présence d'agents chimiques qui perturbent son réseau cristallin. Une partie du titane présent forme avec l'oxygène du réseau le dioxyde TiO_2, l'autre donne naissance au composé que formerait le métal dans des conditions identiques mais en l'absence d'oxygène. Aucun oxychlorure ni oyxsulfure ne sont mis en évidence, même aux températures les plus basses.

Ce comportement qui rappelle celui d'un composé endothermique, est d'autant plus frappant que l'énergie libre de formation de TiO, sans être très élevée en valeur absolue, est incontestablement négative aux températures auxquelles nous opérons :

$$\Delta G_{500°\,C} = -19{,}2 \text{ kcal.}$$

Par ses propriétés chimiques TiO ne doit pas être considéré malgré son caractère réducteur comme un véritable oxyde divalent. Son comportement est celui d'une solution solide d'oxygène dans la maille cubique à faces centrées du titane β. C'est un oxyde de type métallique, type dont il semble d'ailleurs un des rares exemples thermodynamiquement stables, les monoxydes de fer FeO et de zirconium ZrO se dismutant par simple chauffage. Il se rapproche à ce titre du nitrure TiN et du carbure TiC qui ont la même structure que lui et avec lesquels il constitue des cristaux mixtes.

Notre conclusion a d'ailleurs été confirmée par les mesures de conductibilité de D. Pearson [15] dont nous avons eu connaissance au cours de ce travail.

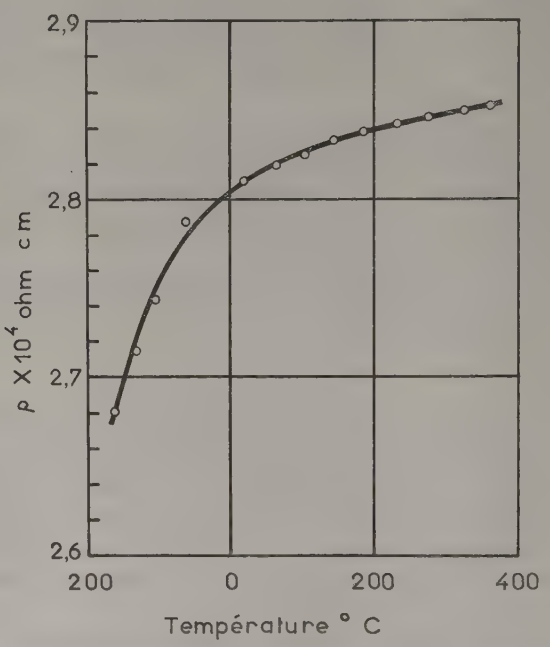

FIG. 5. — *Résistivité de* TiO *en fonction de la température.*

Pearson montre que la résistivité de TiO augmente avec la température, à la façon des métaux, alors que pour les oxydes de type ionique elle diminue à température croissante (fig. 5).

Ce caractère très particulier de l'oxyde TiO explique pourquoi aucun composé ternaire oxygéné du titane divalent n'a jamais pu être préparé.

[12] BÉNARD et JEANNIN, *Compt. Rend.*, 1958, **246**, 614.
[13] BÉNARD et JEANNIN, *Compt. Rend.*, 1960, **251**, 246.
[14] HAHN et HARDER, *Z. Anorg. Chem.*, 1956, **288**, 241.
[15] PEARSON, *J. Phys. Chem. Solids*, 1958, **5**, 316.

L'OXYDE DE TITANE TRIVALENT ET LES COMPOSÉS TERNAIRES OXYGÉNÉS DU TITANE TRIVALENT

L'oxyde de titane trivalent Ti_2O_3 n'est guère mieux connu que le monoxyde. Sabatier et Senderens [16] signalent qu'il s'oxyde à l'air vers 300° C. Il est insoluble dans la plupart des acides mais se dissout lentement dans les solutions concentrées d'acide sulfurique, en donnant des ions titane trivalent, qui s'oxydent graduellement avec dégagement d'anhydride sulfureux (Friedel et Guérin) [17].

Toutefois, alors qu'on ne connaît aucun composé ternaire oxygéné du titane divalent, pour les raisons indiquées au chapitre précédent, deux composés ternaires correspondant à la valence 3 ont été antérieurement préparés et isolés.

En 1954 M. Kestigian et R. Ward [18] ont préparé un composé de formule $LaTiO_3$ en faisant réagir l'oxyde de lanthane La_2O_3 sur Ti_2O_3.

$$La_2O_3 + Ti_2O_3 \rightarrow 2\,LaTiO_3.$$

Le mélange des oxydes en quantités équimoléculaires est pastillé et chauffé 24 heures à 1 180° C dans un tube de silice sous vide ; le produit obtenu est broyé et soumis à une seconde chauffe de 48 heures à 1 220° C. $LaTiO_3$ présente la structure pérowskite.

Bertaut et Blum [19] ont obtenu un oxyde double de calcium et de titane trivalent, de formule $CaTi_2O_4$, par électrolyse ignée d'un bain de TiO_2 et de $CaCl_2$. Le même composé a été préparé par Bright Rowland et Wurm [20] par électrolyse du titanate $CaTiO_3$ dans le chlorure de calcium fondu. Le produit se présente sous forme de petits cristaux noirs et brillants ; les quantités obtenues sont très faibles. La structure a été déterminée par Bertaut et Blum, elle est orthorhombique.

Il peut paraître surprenant, si on se réfère au nombre élevé de composés ternaires oxygénés à cations trivalents, qu'on ne connaisse qu'un si petit nombre d'oxydes mixtes du titane trivalent. Les composés analogues des métaux de transition de la même période que le titane ont été, en effet, très étudiés ; la plupart sont connus depuis longtemps, quelques-uns existent même à l'état naturel, telles la chromite $FeCr_2O_4$ ou la jacobsite $MnFe_2O_4$. Ces oxydes ont des propriétés marquantes sur le plan théorique et des applications nombreuses dans divers domaines techniques, particulièrement ceux de structure spinelle.

En fait le petit nombre de travaux consacrés jusqu'ici aux oxydes doubles du titane trivalent s'explique d'une part par la faible réactivité de Ti_2O_3, d'autre part par un caractère réducteur beaucoup plus marqué que celui des oxydes trivalents usuels.

Ce comportement a pour conséquence, entre autres, de rendre très difficile une préparation par synthèse directe, mode de préparation le plus usuel des composés ternaires oxygénés.

A. — Faible réactivité de l'oxyde de titane trivalent.

La réactivité d'un oxyde est étroitement liée à son mode de formation. Il existe pratiquement deux méthodes de préparation de Ti_2O_3 pur :

La méthode de Friedel et Guérin [17] consiste à faire passer un mélange d'hydrogène et de vapeur de tétrachlorure de titane sur l'oxyde TiO_2 chauffé au « rouge vif » dans un tube réfractaire.

Billy [21] réduit le dioxyde par le titane métallique en quantité appropriée, suivant une technique classique de la chimie à l'état solide. Le résultat est satisfaisant à partir de 1 000° C.

Le produit obtenu par l'une et l'autre méthode est très bien cristallisé. Or, d'une façon générale un composé donne des réactions d'autant plus lentes et incomplètes que son organisation cristalline est plus régulière, il est nécessaire d'atteindre des températures d'autant plus élevées qu'il est mieux cristallisé.

Lorsque la préparation des oxydes doubles se heurte à cette difficulté, deux procédés permettent généralement de la tourner :

a) Décomposition conjointe, après homogénéisation préalable, de sels oxygénés à faible stabilité thermique, tels que les nitrates, les carbonates ou les acétates.

Cette méthode n'est pas applicable au titane trivalent : le seul sel oxygéné qui ait été isolé est le sulfate $Ti_2(SO_4)_3$, mais sa décomposition thermique à l'abri de l'air ne conduit pas à Ti_2O_3, mais à TiO_2 avec dégagement d'anhydride sulfureux.

b) Coprécipitation d'hydroxydes. — Deux sels solubles des éléments à combiner sont dissous en solution aqueuse ou alcoolique, dans le rapport moléculaire voulu. L'addition d'une base, de préférence l'ammoniaque, précipite les hydroxydes qui sont lavés, séchés,

[16] SABATIER et SENDERENS, *Compt. Rend.*, 1898, **114**, 1429.
[17] FRIEDEL et GUÉRIN, *Ann. Chim. Phys.*, 1876, **8**, 5-24.
[18] KESTIGIAN et WARD, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 6027.
[19] BERTAUT et BLUM, *Acta Cryst.*, 1956, **9**, 121.
[20] BRIGHT, ROWLAND et WURM, *Canad. J. Chem.*, 1958, **36**, 492,
[21] BILLY, *Ann. Chim.*, 1921, **16**, 9-5.

puis calcinés à une température suffisante. Le procédé signalé par K. List [22] a été utilisé d'une façon systématique par R. Collongues [23] pour la préparation de nombreux oxydes doubles ou solutions solides d'oxydes réfractaires et plus particulièrement de zircone.

Mais cette méthode, pas plus que la précédente, n'est applicable au titane trivalent : l'hydroxyde de titane trivalent, en milieu neutre ou basique, réduit en effet très rapidement l'eau, avec dégagement d'hydrogène, et tous les essais effectués en ce sens se sont révélés infructueux.

B. — Caractère réducteur de l'oxyde Ti_2O_3

Au caractère fortement réducteur de l'ion Ti^{3+} en solution aqueuse correspond un pouvoir réducteur élevé de Ti_2O_3 à l'état solide. Une comparaison entre les oxydes Cr_2O_3, V_2O_3 et Ti_2O_3, correspondant aux trois éléments voisins de la quatrième période, le met en évidence.

On peut préparer Cr_2O_3 à partir de l'oxyde CrO_3 qui correspond à la valence maxima du chrome, par simple chauffage à l'air à 550° C [24].

Il semble possible d'obtenir V_2O_3 par un procédé analogue en chauffant le pentoxyde à 1 750° C [25]. La réduction de V_2O_5 à 600° C par un courant d'hydrogène permet en tout cas de le préparer sans difficulté [26].

L'oxyde TiO_2 par contre est stable jusqu'à son point de fusion à 1 800° C. L'hydrogène ne le réduit, en donnant essentiellement Ti_2O_3, que vers 1 500° C [27]. Le passage du titane tétravalent au titane trivalent exige donc des conditions de réduction énergiques ; cette propriété implique que Ti_2O_3 soit à son tour doué d'un pouvoir réducteur élevé.

Ti_2O_3 peut être considéré comme l'oxyde trivalent le plus réducteur de la quatrième période.

Cette propriété s'explique d'ailleurs par la structure de l'ion Ti^{3+}, dont le rayon ionique (0,69 Å) est supérieur à celui des éléments suivants.

D'autre part, le potentiel d'ionisation relatif à la transformation : $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+} + e$ (25,1 eV) est inférieur aux potentiels correspondants du vanadium (28,3 eV) et du chrome (29,4 eV). On peut donc prévoir que la réaction entre Ti_2O_3 et un nombre appréciable d'oxydes, ceux dont la stabilité est la plus faible, se bornera à une réduction de ceux-ci au stade métallique. Cette remarque limite singulièrement le nombre d'oxydes doubles susceptibles de se former.

Nous avons réussi à obtenir et à isoler un titanite de lithium $LiTiO_2$ par synthèse directe. Mais une étude systématique devait montrer que cette méthode était inapplicable aux autres oxydes alcalins, qui jouent le rôle d'oxydants par rapport à Ti_2O_3.

Aucun des nombreux essais de synthèse effectués avec des oxydes divalents ne s'est avéré fructueux, soit que ces oxydes aient été réduits à l'état métallique, soit, si leur liaison était suffisamment stable, que leur réactivité chimique n'ait pas été suffisante vis-à-vis de Ti_2O_3.

Dans deux cas particulièrement significatifs nous avons alors préparé des oxydes doubles par voie indirecte : un spinelle $MgTi_2O_4$ par réduction de titanates par le carbone, un spinelle $MnTi_2O_4$ par réduction de TiO_2 par le manganèse en excès. Ces deux composés ont été isolés et soumis à une étude radiocristallographique.

I. — LE COMPOSÉ $LiTiO_2$

D'après ce qui précède, un oxyde n'est susceptible de se combiner à Ti_2O_3 pour donner un composé ternaire que s'il est d'une part suffisamment réactif et d'autre part assez stable pour échapper à la réduction.

Tel semble le cas de l'oxyde de lanthane, qui selon Ward, donne un composé $LaTiO_3$. La_2O_3 présente en effet un caractère basique très marqué, qui le distingue de la plupart des autres oxydes trivalents et le rend particulièrement agressif. La valence trois lui confère par ailleurs une stabilité importante vis-à-vis des agents de réduction.

Ces remarques nous ont amené à étudier l'action de l'oxyde de lithium Li_2O sur Ti_2O_3. L'oxyde Li_2O est extrêmement réactif ; le faible rayon ionique du lithium (0,60 Å) permettait d'autre part d'espérer qu'il échapperait à la réduction.

Au cours d'une étude préliminaire, nous avons fait réagir Li_2O sur Ti_2O_3 à 1 000° C, le rapport moléculaire Li_2O/Ti_2O_3 variant de 0,2 à 3. L'analyse radiocristallographique indique, dans tous les cas, la présence, en dehors des deux constituants de départ, d'une phase cristalline nouvelle, unique, répondant sensiblement à la formule $LiTiO_2$.

---

[22] List, *Ber.*, 1878, **11**, 1514.
[23] Stöcker et Collongues, *Compt. Rend.*, 1957, **245**, 431.
[24] Schukoff, *Compt. Rend.*, 1908, **146**, 1396.
[25] Read, *J. Chem. Soc.*, 1394, **65**, 313.
[26] Berzelius, *Ann. Chim. Phys.*, 1831, **47**, 2, 337.
[27] Beljakova, Komar et Michailov, *Metallurg.*, 1939, **14**, n° 415, 23.

1. — Préparation de $LiTiO_2$ par combinaison des oxydes

Le tube laboratoire utilisé est en silice, doublé d'un tube protecteur en fer destiné à éviter l'action corrosive de l'oxyde de lithium sur la silice.

A. **Préparation à partir de Li_2O et de Ti_2O_3.** — L'oxyde Li_2O utilisé est obtenu par une méthode décrite par Kohlmuller ([28]) : combustion du lithium dans un mélange d'oxygène et d'argon contenant environ 25 p. 100 d'oxygène.

Ti_2O_3 a été préparé par réduction d'un dioxyde de titane Merck titrant de 99,5 à 99,7 p. 100 par le titane métallique (titane Ugine à 99,5 p. 100) suivant la réaction :

$$3\,TiO_2 + Ti \rightarrow 2\,Ti_2O_3.$$

Pour obtenir un produit homogène, le métal utilisé doit présenter une granulométrie aussi fine que possible. Le titane commercial est traité à 600° C par un courant d'hydrogène soigneusement désoxygéné, broyé au mortier d'alumine et passé au tamis de 160. L'hydrogène fixé est éliminé par chauffage ultérieur sous vide à 900° C. Le métal et l'oxyde sont mélangés aussi intimement que possible et comprimés en pastilles à 5 tonnes/cm².

Le mélange est chauffé dans un tube de mullite sous argon 4 heures à 1 300° C. Après broyage le produit est comprimé et chauffé de nouveau dans les mêmes conditions, il est alors parfaitement homogène.

La pureté de l'oxyde Ti_2O_3 est contrôlée par analyse radiocristallographique et dosage sous forme de TiO_2.

Li_2O et Ti_2O_3 sont mélangés en proportions équimoléculaires et comprimés en pastilles. Celles-ci sont chauffées 2 heures à 1 000° C sous argon ; après broyage le produit est comprimé et subit à nouveau le même traitement thermique.

Nous avons vérifié qu'au cours de la réaction la masse restait pratiquement constante, les pertes restant toujours inférieures à 0,5 p. 100. Le diagramme X montre que les oxydes de départ ont complètement disparu au profit d'une nouvelle phase, cubique à faces centrées.

Nous en déduisons la réaction :

$$Li_2O + Ti_2O_3 \rightarrow 2\,LiTiO_2.$$

Toutefois une pose prolongée du diagramme et un examen attentif permettent de déceler une phase parasite, dont les raies sont extrêmement faibles et qui est la variété ordonnée du titanate de lithium Li_2TiO_3. Celui-ci résulte d'une oxydation, due vraisemblablement à l'eau que peut absorber l'oxyde Li_2O malgré les précautions prises en cours de manipulation.

La substitution du carbonate de lithium à l'oxyde nous a permis d'éliminer cette phase parasite.

B. **Préparation de $LiTiO_2$ pur à partir de Li_2CO_3 et de Ti_2O_3.** — Les deux constituants sont simplement mélangés. Le carbonate de lithium fondant à 730° C tout pastillage s'avère en effet inutile, puisque nous opérons à 900° C. Le mélange qui contient 3 Li_2CO_3 environ pour 1 Ti_2O_3, soit un grand excès de carbonate, est maintenu 1 heure à cette température. Le gaz carbonique est évacué de façon continuelle au moyen d'une pompe à palettes, dans le but d'accélérer la décomposition du carbonate, dont il est nécessaire de limiter l'action oxydante ; le refroidissement est effectué sous argon.

Le diagramme Debye-Scherrer du produit obtenu est très complexe et permet d'identifier les phases suivantes : $LiTiO_2$, Li_2TiO_3, Li_2O, Li_2CO_3.

Un examen de l'échantillon à la loupe ou au microscope à faible grossissement révèle la présence de petits cristaux noirs, brillants, noyés dans une masse blanche. Nous avons isolé ces cristaux en traitant le produit brut à l'acide chlorhydrique au 1/10, puis en récupérant la fraction la plus lourde par agitation et décantation dans le bromoforme.

L'analyse radiocristallographique des cristaux met en évidence une seule phase $LiTiO_2$ précédemment identifiée, le diagramme ne comporte aucune raie parasite.

Ce résultat est vérifié par analyse chimique. Le produit est fondu au pyrosulfate et mis en solution dans l'acide sulfurique 8 N. Le titane est précipité par l'ammoniaque et calciné à 1 100° C à l'état de TiO_2.

Le titre en titane obtenu (55,0 p. 100) est en bon accord avec celui que donne le calcul pour $LiTiO_2$, soit 55,4 p. 100.

Remarques. — *a)* Les propriétés chimiques du nouveau composé ont fait l'objet d'une étude qualitative :

L'acide chlorhydrique concentré est sans action.

L'acide fluorhydrique concentré l'attaque légèrement, mais sans le solubiliser totalement.

L'acide sulfurique concentré bouillant oxyde lentement $LiTiO_2$, mais la majeure partie du produit oxydé reste insoluble.

L'acide nitrique à l'ébullition a seulement une action oxydante.

Ce comportement des acides, dont aucun ne solubilise $LiTiO_2$, explique que le dosage du titane présent ait exigé une fusion préalable au pyrosulfate.

b) On peut également préparer $LiTiO_2$, selon un mode opératoire tout à fait analogue au précédent, en remplaçant le carbonate de lithium par la lithine.

([28]) KOHLMULLER, *Thèse Paris*, 1959.

c) Quelles que soient les proportions des constituants utilisés et la température choisie, le système Ti_2O_3—Li_2O ne laisse apparaître qu'un seul composé ternaire : $LiTiO_2$.

2. — Étude radiocristallographique de $LiTiO_2$.

L'étude radiocristallographique a été effectuée à partir du diagramme Debye-Scherrer.

Le rayonnement utilisé est la raie K_α du cuivre, K_β étant éliminé par un filtre de nickel. Nous avons eu recours soit à une chambre Baudouin de 240 mm de circonférence, soit à une chambre Philips de 360 mm.

Le dépouillement du diagramme relatif à $LiTiO_2$ pur permet de calculer la distance réticulaire correspondant à chaque raie, connaissant le diamètre de la chambre et la longueur d'onde du rayonnement utilisé. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

h k l	*d* mesuré	*d* calculé
1 1 1	2,39	2,390
2 0 0	2,064	2,070
2 2 0	1,462	1,464
3 1 1	1,247	1,248
2 2 2	1,195	1,195
4 0 0	1,034	1,035
3 3 1	0,948	0,9497
4 2 0	0,926	0,9257
4 2 2	0,845	0,8451
3 3 3 / 5 1 1	0,797	0,7967

Toutes les raies obtenues s'indexent dans le système cubique à faces centrées. Nous avons déterminé le paramètre par extrapolation :

$$a = 4{,}140 \pm 0{,}001 \text{ Å}.$$

Tous les plans du système cubique à faces centrées sont indexés ce qui caractérise le groupe d'espace $Fm3m$, celui de NaCl.

La densité a été mesurée au picnomètre :

$$d = 3{,}80 \pm 0{,}05.$$

Le volume de la maille déterminé à partir du paramètre et la densité imposent à celle-ci deux groupements $LiTiO_2$ ou quatre groupements $[Li_{1/2}\ Ti_{1/2}]O$.

Les cations Li^+ et Ti^{3+} occupent les lacunes octaèdriques du réseau cubique à faces centrées formé par les ions oxygène. L'absence de raies de surstructure indique que Li^+ et Ti^{3+} sont répartis statistiquement dans ces lacunes.

Cette répartition est confirmée par comparaison des intensités observées avec celles que donne le calcul.

On sait que l'intensité d'une raie Debye-Scherrer est proportionnelle à l'expression :

$$A \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta . \cos \theta} [F(hkl)]^2 n \Phi(t) \qquad (1)$$

où A est un facteur d'absorption, θ l'angle de diffraction, $F(hkl)$ le facteur de structure du plan *hkl* considéré, *n* le nombre de plans intervenant dans la réflexion et $\Phi(t)$ un facteur dit de température, lié au mouvement des atomes.

Nous ne tiendrons pas compte dans le calcul des facteurs d'absorption et de température, dont les valeurs sont très voisines pour les différentes raies.

Le facteur de structure est égal à l'expression :

$$F(hkl) = \sum_i f_i \cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i) + jf_i \sin 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)$$

étendue à toutes les positions équivalentes de la maille et à l'ensemble des ions, $x\ y_i z_i$ étant les coordonnées réduites d'un ion ayant pour facteur de diffusion f_i.

Si on pose :

$$A = \sum_i \cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)$$

$$B = \sum_i \sin 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i).$$

Le facteur de structure a pour module :

$$| F(hkl) | = \sqrt{\left[\sum_i f_i A\right]^2 + \left[\sum_i f_i B\right]^2}. \qquad (2)$$

A et B caractérisent le groupe d'espace et leurs valeurs dépendent seulement du nombre de positions équivalentes.

Pour le groupe d'espace $Fm3m$, les tables internationales de cristallographie [29] donnent pour A et B les valeurs suivantes :

$$A = 32 \cos^2 2\pi . \frac{h+k}{4} \cos^2 2\pi \frac{k+l}{4} [\cos 2\pi hx (\cos 2\pi ky . \cos 2\pi lz + \cos 2\pi ly . \cos 2\pi kz) + \cos 2\pi hy (\cos 2\pi kz . \cos 2\pi lx + \cos 2\pi lz . \cos 2\pi kx) + \cos 2\pi hz (\cos 2\pi kx . \cos 2\pi ly + \cos 2\pi lx . \cos 2\pi ky)].$$

$$B = 0$$

Nous plaçons les atomes d'oxygène en position *a*, de coordonnées réduites 000, et les cations en position *b*, de coordonnées réduites $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$.

Il en résulte pour les ions oxygène, que les indices *hkl* soient pairs ou impairs :

$$A = 32.$$

[29] *International Tables for X-Ray Crystallography*, The Kynoch Press. Birmingham, 1952.

Pour les cations :

A = 32, lorsque les indices sont tous pairs
A = — 32, quand ils sont tous impairs.

La relation (2) montre que les plans réticulaires se classent en deux catégories :

a) hkl tous pairs.

$$F(hkl) = 32\,(f_0 + f_c)$$

f_0 et f_c étant les facteurs de diffusion respectifs de l'ion oxygène et du cation.

b) hkl tous impairs.

$$F(hkl) = 32\,(f_0 - f_c).$$

Si nous admettons que la répartition des cations Li^+ et Ti^{3+} est statistique, le facteur atomique de diffusion apparent f_c est la moyenne arithmétique des valeurs de f_{Li^+} et $f_{Ti^{3+}}$ relatifs aux ions Li^+ et Ti^{3+} :

$$f_c = \frac{f_{Li^+} + f_{Ti^{3+}}}{2}.$$

Les tables internationales de constantes donnent les valeurs de $f_{O^{2-}}$ et de f_{Li^+}. Le facteur de diffusion de Ti^{3+} a été déterminé par le calcul en fonction de sin θ/λ à partir de celui de l'atome de potassium qui possède le même nombre d'électrons. Le noyau de l'atome de titane est plus chargé que celui de l'atome de potassium (respectivement 22 et 19 protons). Il en résulte une concentration du cortège électronique. Nous déduisons les valeurs de $f_{Ti^{3+}}$ à partir de celles de f_K par une affinité orthogonale de rapport 22/19 parallèlement à l'axe des abscisses, comme l'indique la figure 6.

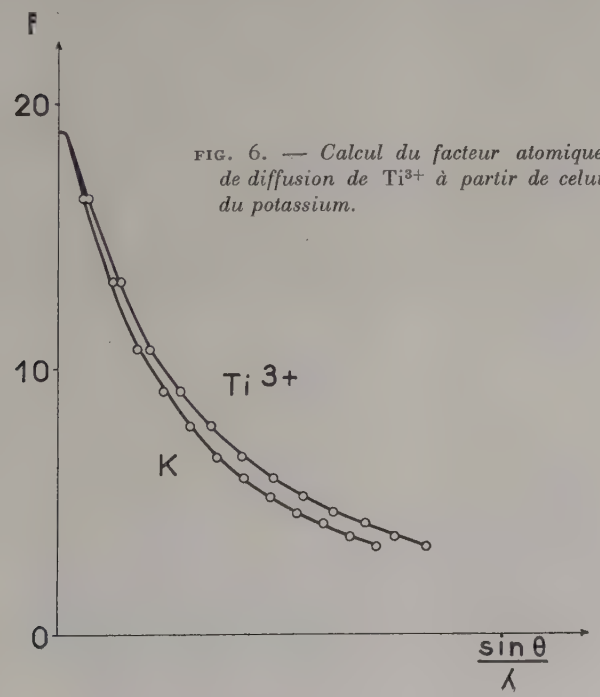

FIG. 6. — *Calcul du facteur atomique de diffusion de* Ti^{3+} *à partir de celui du potassium.*

L'intensité des raies a été mesurée au microdensitomètre Vassy à partir de l'enregistrement photographique du spectre. L'évaluation de l'aire du pic a été effectuée en tenant compte du fond continu.

Les valeurs mesurées ont été comparées à celles que donne le calcul dans le tableau suivant :

h k l	I mesuré	I calculé
1 1 1	6	7
2 0 0	100	100
2 2 0	50	51
3 1 1	5	8
2 2 2	12	15
4 0 0	8	8
3 3 1	6	5
4 2 0	30	27
4 2 2	37	33
3 3 3 / 5 1 1	14	13

L'accord entre les valeurs obtenues est excellent (fig. 7).

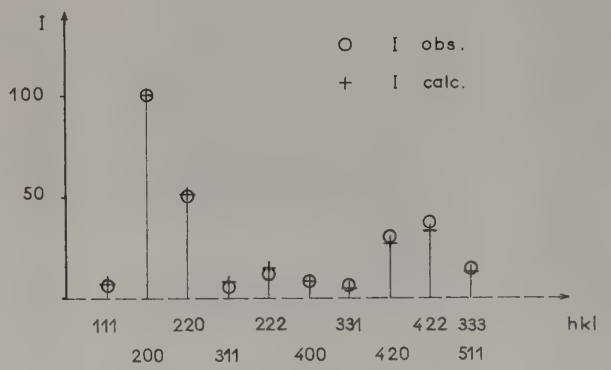

FIG. 7. — *Intensités observées et calculées pour* $LiTiO_2$.

Remarquons que toutes les raies fortes correspondent à des indices pairs, propriété que l'expression du facteur de structure pour les plans *hkl* pairs ou impairs justifie immédiatement.

Il existe deux autres oxydes mixtes de type NaCl à structure désordonnée, ce sont également des composés du lithium : le titanate Li_2TiO_3 et le ferrite $LiFeO_2$.

La variété désordonnée est stable à haute température, mais dans les deux cas on peut obtenir par un recuit approprié une ou plusieurs variétés ordonnées stables à basse température.

Ce phénomène a été étudié pour Li_2TiO_3 par Bar-

blan ([30]). Un recuit prolongé à 800° C fait apparaître des raies de surstructure, le paramètre de la variété ordonnée est le double de celui de la variété désordonnée.

Les transformations ordre-désordre du ferrite de lithium ont été étudiées de façon très détaillée par Collongues et Fayard ([31]).

Trois variétés ont été mises en évidence, elles sont respectivement :

(Q_2) quadratique ordonnée métastable ;
(Q_1) quadratique ordonnée stable ;
(C) cubique désordonnée.

La variété ordonnée stable Q_1 n'apparaît que par l'intermédiaire de la phase Q_2 métastable. La transformation $Q_2 \rightarrow Q_1$ dont le processus est d'ailleurs très complexe a lieu à 580° C. La transformation $Q_1 \rightarrow C$ s'effectue à 670° C.

Nous avons tenté de mettre en évidence une éventuelle variété ordonnée de l'oxyde mixte $LiTiO_2$ par des recuits prolongés, atteignant un mois, à diverses températures : 400° C, 500° C et 600° C et avec divers modes de refroidissement, mais sans résultat positif. Si toutefois une variété ordonnée de $LiTiO_2$ est susceptible de se former, la cause de cet insuccès est peut-être la méthode de préparation utilisée. Le produit obtenu a vraisemblablement une teneur en oxyde de lithium très légèrement supérieure au rapport stœchiométrique, les impuretés présentes s'opposant ainsi à une éventuelle transformation ordre-désordre.

II. — ACTION DE L'OXYDE DE SODIUM Na_2O SUR Ti_2O_3

Les oxydes de lithium et de titane trivalent se combinant pour former l'oxyde mixte $LiTiO_2$, il était logique de faire réagir également sur Ti_2O_3 l'oxyde de sodium Na_2O, le sodium étant le métal alcalin le plus voisin du lithium.

Les deux oxydes utilisés étaient mélangés en proportions équimoléculaires ; l'appareil employé était absolument semblable au précédent.

La réaction, étudiée en collaboration avec M. Onillon, est complète à 900° C au bout de quelques heures. Ti_2O_3 a totalement réagi, le résidu solide est un mélange de rutile et d'un titanate de sodium de formule $Na_2Ti_3O_7$ identifié par voie radiocristallographique. Nous constatons un dépôt de sodium métallique dans les parties froides de l'appareil.

Au lieu de la formation d'oxyde mixte attendue, il s'est produit une réduction de l'oxyde de sodium par Ti_2O_3 :

$$Ti_2O_3 + Na_2O \rightarrow 2\,TiO_2 + 2\,Na. \qquad (1)$$

Une partie du dioxyde formé se combine avec Na_2O résiduel :

$$3\,TiO_2 + Na_2O \rightarrow Na_2Ti_3O_7. \qquad (2)$$

Ce processus se produit à toutes les températures envisagées de 700° C à 1 000° C.

Dans les conditions opératoires utilisées, l'impossibilité de préparer un oxyde double de sodium et de titane trivalent par synthèse directe par suite de la réduction de Na_2O a été vérifiée par une étude thermodynamique.

Soit ΔG la variation d'énergie libre correspondant à la réaction (1) à 900° C :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \operatorname{Log} \frac{a^2_{TiO_2} \cdot a^2_{Na}}{a_{Ti_2O_3} \cdot a_{Na_2O}}$$

ΔG^0 étant la variation d'énergie libre standard.

TiO_2, Ti_2O_3 et Na_2O se trouvant à l'état solide à 900° C, l'expression ci-dessus se réduit à :

$$\Delta G = \Delta G^0 + 2\,RT \operatorname{Log} p_{Na}.$$

Dans les conditions dans lesquelles nous opérons — tube chauffé en sa partie centrale et sous atmosphère d'argon — il nous est difficile de connaître avec précision la pression partielle du sodium. Mais le sodium se déposant sur les parties froides, sa pression p_{Na} est nécessairement inférieure à la pression d'équilibre liquide-vapeur à la température de l'expérience. Cette température est très voisine de la température d'ébullition du sodium sous une atmosphère qui est de 890° C. Le terme 2 RT Log p_{Na} est donc nécessairement négatif.

L'équation de réaction (1) peut être considérée comme la somme membre à membre des trois équations suivantes :

$2\,Ti + 2\,O_2 \rightarrow 2\,TiO_2$ $\quad \Delta G^0 = -350{,}4$ kcal
$Ti_2O_3 \rightarrow 2\,Ti + 3/2\,O_2$ $\quad \Delta G^0 = +286{,}9$ »
$Na_2O \rightarrow 2\,Na + 1/2\,O_2$ $\quad \Delta G^0 = +\ 58{,}5$ »

Les tables de John Elliot et Molly Gleiser ([32]) donnent les valeurs de ΔG^0 relatives aux trois réactions ci-dessus à 900° C.

([30]) BARBLAN, BRANDENBERGER et NIGGLI, *Helv. Chim. Acta*, 1944, **27**, 90.
([31]) COLLONGUES, *Compt. Rend.*, 1955, **241**, 1577.
FAYARD, *Compt. Rend.*, 1960, **251**, 1955.
([32]) John ELLIOT et Molly GLEISER, *Thermochemistry for steelmaking Addisson*, Wesley Publishing Comp. Inc. Reading. Massachusetts, U. S. A.

Un calcul simple permet de déterminer ΔG^0 pour la réaction (1) à 900° C :

$$\Delta G^0 = -5{,}0 \text{ kcal.}$$

La variation d'énergie libre relative à la réduction de Na_2O par Ti_2O_3 est donc négative, sa valeur confirme les résultats expérimentaux.

Il est intéressant d'étendre cette étude thermodynamique au cas du lithium. Les oxydes Li_2O et Ti_2O_3 donnent naissance à un oxyde mixte. La réaction :

$$Li_2O + Ti_2O_3 \rightarrow 2\,TiO_2 + 2\,Li \qquad (1\ bis)$$

ne se produit donc pas, dans les conditions envisagées. La réaction (1 *bis*) peut être considérée comme la somme des trois réactions dont nous donnons les variations d'énergie libre standard respectives à 1 000° C :

$$\begin{aligned} 2\,Ti + 2\,O_2 &\rightarrow 2\,TiO_2 & \Delta G^0 &= -341{,}8 \text{ kcal} \\ Ti_2O_3 &\rightarrow 2\,Ti + 3/2\,O_2 & \Delta G^0 &= +280{,}3 \text{ »} \\ Li_2O &\rightarrow 2\,Li + 1/2\,O_2 & \Delta G^0 &= +103{,}0 \text{ »} \end{aligned}$$

Soit pour la réaction (1 *bis*) :

$$\Delta G^0 = +41{,}5 \text{ kcal.}$$

La valeur correspondante de la variation d'énergie libre est donc :

$$\Delta G = +41\,500 + 2\,RT \operatorname{Log} p_{Li}$$

p_{Li} étant la pression de vapeur du lithium. A l'équilibre, c'est-à-dire pour $\Delta G = 0$, nous aurions :

$$p_{Li} = 2{,}8 \cdot 10^{-4} \text{ atm soit } 0{,}21 \text{ mm de Hg.}$$

Pour que la réaction (1 *bis*) soit possible il faudrait que p_{Li} soit inférieure à cette valeur. Cette pression est beaucoup trop faible pour que, sous une atmosphère d'argon, le lithium puisse sensiblement diffuser vers les parois froides durant la réaction, qui se limite à 2 heures à 1 000° C.

Cette différence entre les comportements des oxydes de lithium et de sodium exprime en fait la plus grande stabilité thermique de Li_2O.

Elle est la conséquence d'un rayon ionique moins élevé pour le lithium que pour le sodium ($r_{Li^+} = 0{,}60$ Å ; $r_{Na^+} = 0{,}95$ Å). Elle laisse prévoir que la plupart des oxydes métalliques, pour peu qu'ils soient suffisamment réactifs, loin de se combiner à Ti_2O_3 seront réduits au stade de métal.

III. — LE SPINELLE $MgTi_2O_4$

1. — Préparation

Ti_2O_3 ne réagit pas, même à 1 500° C, avec l'oxyde de magnésium et, comme nous l'avons indiqué précédemment, les palliatifs habituels pour tourner ce genre de difficulté ne sont pas applicables au cas du titane trivalent.

Trois titanates de magnésium sont connus de façon certaine :

l'orthotitanate : Mg_2TiO_4 ($2\,MgO, TiO_2$)
le métatitanate : $MgTiO_3$ (MgO, TiO_2)
le dititanate : $MgTi_2O_5$ ($MgO, 2\,TiO_2$).

On pouvait espérer qu'en enlevant, à l'aide d'un réducteur approprié, un atome d'oxygène pour deux atomes de titane à un titanate ou un mélange de titanates, il serait possible de préparer des composés ternaires oxygénés du titane trivalent.

A. **Choix du réducteur.** — Le réducteur utilisé doit satisfaire à deux conditions :

a) s'éliminer facilement, de préférence à l'état gazeux, et ne pas donner de réactions parasites ;

b) permettre, à une température judicieusement choisie, d'atteindre le degré d'oxydation trois du titane, sans dépasser ce stade.

L'hydrogène ou le carbone pouvaient pratiquement convenir, nous avons choisi le carbone, d'emploi plus commode et exigeant une température moins élevée.

B. **Préparation des titanates utilisés.** — On les obtient à partir de mélanges en proportions voulues de dioxyde de titane et de carbonate de magnésium. Après une demi-heure de calcination préalable à 1 000° C dans un creuset de platine, ceux-ci sont pastillés, puis chauffés 15 heures à 1 300° C. Le produit obtenu est contrôlé par analyse radiocristallographique.

Lorsque nous désirions obtenir un mélange de deux titanates, celui-ci était préparé à partir d'un mélange $TiO_2 - MgCO_3$ en proportions convenables.

C. **Granulométrie des produits.** — Il est indispensable que les solides en présence aient une granulométrie aussi fine que possible.

Les pastilles de titanate subissent un broyage prolongé au mortier d'alumine. La poudre obtenue a tendance à s'agglomérer et se tamise très mal. La fraction la plus fine est séparée par sédimentation : la poudre est agitée avec de l'eau, et après 10 secondes de décantation, on récupère par centrifugation la fraction restée en suspension. La fraction plus grossière est broyée une seconde fois. On recommence les opérations ci-dessus jusqu'à mise en suspension de la totalité du produit.

Le carbone utilisé est un noir d'acétylène.

Le carbone et le titanate sont mélangés intimement par trituration au mortier et agitation mécanique.

Les proportions de carbone utilisées sont d'un atome de carbone pour deux de titane, de façon à permettre la réduction totale de Ti^{4+} en Ti^{3+} sans qu'aucun excès de réducteur ne soit mis en jeu.

D. **Appareillage utilisé.** — La figure 8 représente l'appareil utilisé lors de la réduction.

Le produit est placé dans une nacelle de graphite reposant sur un support d'alumine poreuse. Le tube-laboratoire est en alumine frittée de 40 mm de diamètre,

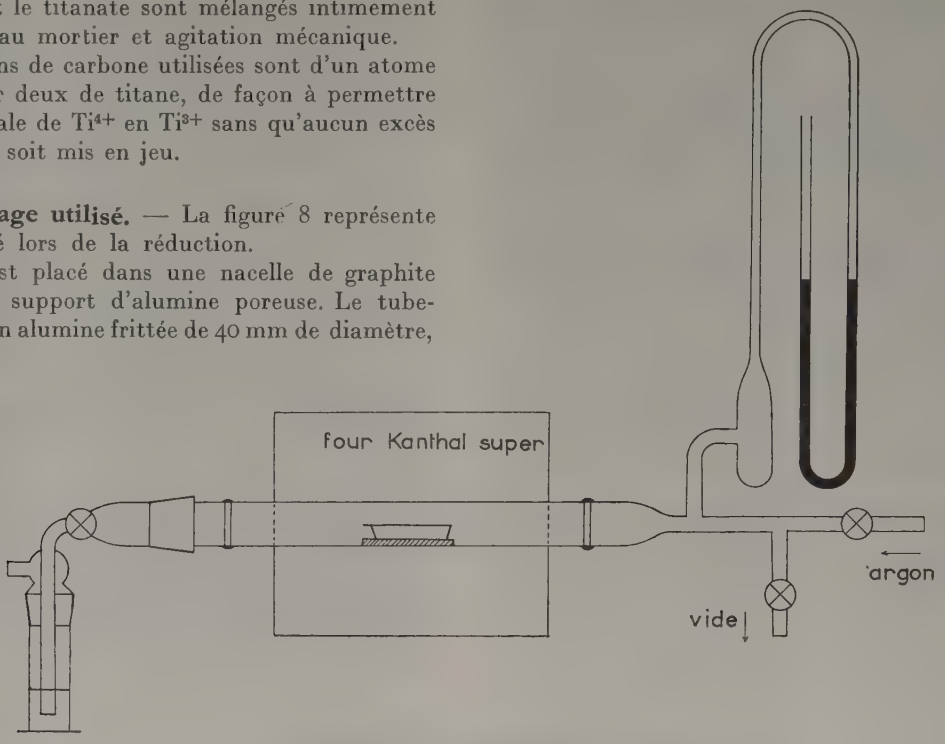

FIG. 8. — *Appareil utilisé pour la préparation de* $MgTi_2O_4$.

il est parcouru par un courant d'argon de 4 litres à l'heure.

Ce faible débit est obtenu au moyen d'un tube capillaire en pyrex, dont le diamètre est ajusté empiriquement, et auquel on applique une surpression de 1 kg/cm² environ. L'air contenu dans l'appareil est éliminé par établissement d'un vide préalable.

Le graphite utilisé comme matériau réfractaire permet d'éviter l'oxydation parasite due à une lente diffusion de l'oxygène de l'air à travers le tube d'alumine porté à haute température.

Un four « Kanthal Super » de type SR 70/320, à régulation automatique de température, permet d'atteindre une température de 1 500° C.

E. **Description de la réaction.** — La réaction débute à 950° C environ.

Une étude radiocristallographique montre qu'à 1 000° C la réduction du métatitanate $MgTiO_3$ donne naissance à l'oxyde MgO et à une phase inconnue, cubique à faces centrées. A 1 400° C, après 15 heures de chauffe, $MgTiO_3$ a totalement disparu.

Le dititanate $MgTi_2O_5$ disparaît graduellement à 1 000° C en laissant un résidu formé de métatitanate $MgTiO_3$, de Ti_2O_3 et de la phase inconnue précédente. A 1 400° C, celle-ci coexiste avec Ti_2O_3 et MgO ; on ne retrouve plus trace de $MgTiO_3$ après 15 heures de chauffe.

$\frac{MgO}{TiO_2}$	0,5	0,7	1
	$MgTi_2O_5$	$MgTi_2O_5 + MgTiO_3$	$MgTiO_3$
1 000° C	$MgTi_2O_4$ $MgTiO_3$ Ti_2O_3	$MgTi_2O_4$ $MgTiO_3$	$MgTi_2O_4$ $MgTiO_3$ MgO
1 400° C	$MgTi_2O_4$ Ti_2O_3 MgO	$MgTi_2O_4$ MgO	$MgTi_2O_4$ MgO

L'étude d'un mélange de $MgTiO_3$ et de $MgTi_2O_5$ correspondant à un rapport atomique intermédiaire $Mg/Ti = 0,7$ montre que $MgTiO_3$ subsiste, mais que $MgTi_2O_5$ a fait place à la phase inconnue. Après traitement à 1 400° C, celle-ci coexiste avec MgO, $MgTiO_3$ a disparu (tableau ci-joint).

L'étude des mélanges de titanates correspondant à un rapport $0,5 < Mg/Ti < 0,7$, montre que l'oxyde Ti_2O_3 se forme pour $Mg/Ti < 0,7$ mais cesse d'apparaître dès que cette valeur est atteinte.

Par contre la réduction donne d'autant plus de magnésie que le rapport Mg/Ti est plus élevé.

Les quantités de Ti_2O_3 et de MgO formées ne dimi-

nuent pas par augmentation de la durée de chauffe, ce qui exclut, même dans ces conditions particulièrement favorables, la formation d'un composé ternaire par synthèse directe.

Lorsqu'on dépasse la température de 1 400° C le produit obtenu n'est plus homogène, la phase TiO — TiC apparaît au voisinage de la nacelle, le graphite participant à la réduction.

Dans tous les cas envisagés, le paramètre de la phase cubique obtenue reste rigoureusement constant. Il s'agit donc d'une phase bien définie, de composition constante, que nous avons analysée dans les conditions les plus favorables.

F. **Analyse de la phase inconnue.** — Le produit obtenu à partir du mélange correspondant à Mg/Ti = 0,7 est à peine fritté et facilement broyé à l'état de poudre extrêmement fine. Il est traité à l'abri de l'air à l'acide chlorhydrique 4 N par agitation mécanique en tube scellé pendant 48 heures.

Après lavage à l'eau puis à l'alcool et séchage, le diagramme X indique la présence de la seule phase inconnue, la magnésie s'étant dissoute lors du traitement chlorhydrique. La poudre obtenue a une couleur noire, intense.

Cette nécessité d'éliminer totalement la magnésie formée, jointe à celle d'obtenir un produit homogène, explique le soin tout particulier que nous avons mis à utiliser des produits de granulométrie extrêmement fine ; pour cette raison également il importe de ne pas pastiller le mélange avant réduction.

La composition de la phase inconnue a été déterminée par analyse chimique.

Le produit est fondu au pyrosulfate de potassium et mis en solution dans l'acide sulfurique au 1/4.

Le titane est séparé du magnésium par précipitation de l'hydroxyde à l'ammoniaque et dosé à l'état de TiO_2.

Le magnésium, qui est resté en solution, est précipité sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien, qu'une calcination transforme en pyrophosphate. L'oxygène est obtenu par différence.

L'analyse répond sensiblement à la formule $MgTi_2O_4$.

	p. 100 exp.	p. 100 théor.
Mg	13,5	13,2
Ti	51,4	52,0
O	35,1	34,8
Rapport atomique Mg/Ti.	0,517	0,500

La formule est vérifiée par calcination du produit à l'air. Le spectre X obtenu et l'augmentation de poids correspondent à la formation de dititanate selon la réaction :

$$MgTi_2O_4 + 1/2\ O_2 \rightarrow MgTi_2O_5.$$

G. **Interprétation des résultats obtenus.** — L'étude radiocristallographique de la réduction du dititanate $MgTi_2O_5$ par le carbone montre que celle-ci s'effectue selon deux processus :

1° Une formation directe de $MgTi_2O_4$:

$$MgTi_2O_5 + C \rightarrow MgTi_2O_4 + CO. \qquad (1)$$

2° La formation intermédiaire des oxydes simples Ti_2O_3 et MgO :

$$MgTi_2O_5 + C \rightarrow Ti_2O_3 + MgO + CO. \qquad (2)$$

L'expérience montre qu'à 1 000° C MgO se combine à $MgTi_2O_5$ résiduel en donnant le métatitanate $MgTiO_3$.

$$MgTi_2O_5 + MgO \rightarrow 2\ MgTiO_3. \qquad (3)$$

Celui-ci est réduit à son tour par le carbone :

$$MgTiO_3 + C \rightarrow MgTi_2O_4 + MgO + CO. \qquad (4)$$

Le second processus prédomine d'autant plus sur le premier que le mélange des titanates présents est plus pauvre en $MgTiO_3$. Il n'apparaît que pour Mg/Ti < 0,7.

L'équation (4) donne le mode de réduction du métatitanate. Elle explique que la magnésie formée est d'autant plus abondante que le rapport Mg/Ti est plus élevé.

2. — Structure de $MgTi_2O_4$

Nous avons déterminé la structure de $MgTi_2O_4$ à partir de son diagramme Debye-Scherrer. Les distances réticulaires observées, obtenues par dépouillement du diagramme sont consignées dans le tableau ci-après (p. 16).

Toutes les raies s'indexent dans le système cubique à faces centrées. Nous avons mesuré le paramètre par extrapolation :

$$a = 8{,}474 \pm 0{,}002\ \text{Å}.$$

Toutes les raies observées satisfont aux conditions d'existence du groupe d'espace $Fd3m$: indices de même parité et raies Okl telles que $k + l = 4n$.

Nous avons mesuré la densité au picnomètre :

$$d = 4{,}05 \pm 0{,}05.$$

Le volume de la maille, déduit du paramètre ci-dessus, et la densité, imposent à celle-ci huit motifs $MgTi_2O_4$.

$MgTi_2O_4$ a donc une structure spinelle.

La comparaison entre les intensités calculées et les intensités observées confirme cette structure et permet de préciser la répartition des cations.

Dans la structure spinelle les atomes occupent trois types de position différents :

$h\ k\ l$	d mesuré	d calculé
1 1 1	4,91	4,893
2 2 0	2,98	2,996
3 1 1	2,55	2,555
4 0 0	2,116	2,118
3 3 1	1,944	1,944
4 2 2	1,729	1,730
5 1 1 / 3 3 3	1,629	1,631
4 4 0	1,497	1,498
5 3 1	1,432	1,432
6 2 0	1,339	1,340
5 3 3	1,291	1,292
6 2 2	1,275	1,278
4 4 4	1,220	1,214
7 1 1 / 5 5 1	1,185	1,187
6 4 2	1,131	1,132
5 5 3 / 7 3 1	1,102	1,103
8 0 0	1,059	1,059
7 5 1 / 5 5 5	0,978	0,9785
8 4 0	0,948	0,9474
9 1 1 / 7 5 3	0,930	0,9301
9 3 1	0,889	0,8883
8 4 4	0,865	0,8649
9 3 3 / 7 5 5 / 7 7 1	0,852	0,8517
10 2 0 / 8 6 2	0,831	0,8309
9 5 1 / 7 7 3	0,819	0,8192
10 2 2 / 6 6 6	0,815	0,8154
9 5 3	0,790	0,7902

1° La position a de coordonnées réduites 0 0 0, qui correspond aux sites tétraédriques.

2° La position d de coordonnées réduites $\frac{5}{8}\ \frac{5}{8}\ \frac{5}{8}$, qui correspond aux sites octaédriques.

3° La position e de coordonnées réduites $\frac{3}{8}\ \frac{3}{8}\ \frac{3}{8}$, qui correspond aux atomes d'oxygène.

Les positions équivalentes sont respectivement au nombre de 8, 16 et 32.

Les tables internationales de cristallographie ([26]) donnent les valeurs des termes A et B du facteur de structure pour le groupe d'espace $Fd3m$.

Pour la position a nous avons utilisé la formule générale :

$$A = G.\cos 2\pi \frac{h+k+l}{8}$$

$$B = G.\sin 2\pi \frac{h+k+l}{8}$$

avec :

$$G = 32 \cos^2 2\pi \frac{h+k}{4} . \cos^2 2\pi \frac{k+l}{4} \left[\cos 2\pi \frac{h+k+l}{8}\right.$$
$$[\cos 2\pi hx\ (\cos 2\pi ky . \cos 2\pi lz + \cos 2\pi ly . \cos 2\pi kz)$$
$$+ \cos 2\pi hy\ (\cos 2\pi kz . \cos 2\pi lx + \cos 2\pi lz . \cos 2\pi kx)$$
$$+ \cos 2\pi hz\ (\cos 2\pi kx . \cos 2\pi ly + \cos 2\pi lx . \cos 2\pi ky)]$$
$$- \sin 2\pi \frac{h+k+l}{8} [\sin 2\pi hx\ (\sin 2\pi ky . \sin 2\pi lz$$
$$+ \sin 2\pi ly . \sin 2\pi kz) + \sin 2\pi hy\ (\sin 2\pi kz . \sin 2\pi lx$$
$$+ \sin 2\pi lz . \sin 2\pi kx) + \sin 2\pi hz\ (\sin 2\pi kx . \sin 2\pi ly$$
$$\left. + \sin 2\pi lx . \sin 2\pi ky)]\right].$$

En tenant compte de ce que pour la position a : $x = y = z = 0$, avec un nombre de sites équivalents égal à 8 :

$$A = 8 \cos^2 2\pi \frac{h+k+l}{8} . \cos^2 2\pi \frac{h+k}{4} . \cos^2 2\pi \frac{k+l}{4}$$

$$B = 8 \sin 2\pi \frac{h+k+l}{8} . \cos 2\pi \frac{h+k+l}{8}$$
$$. \cos^2 2\pi \frac{h+k}{4} . \cos^2 2\pi \frac{k+l}{4} .$$

Pour la position d nous avons utilisé les formules particulières qui s'écrivent, compte tenu de ce que $x = y = z = \frac{5}{8}$ et des 16 positions équivalentes :

Pour h, k, l tous pairs et $h + k + l = 4n$:

$$A = 192 \cos \frac{5\pi h}{4} . \cos \frac{5\pi k}{4} . \cos \frac{5\pi l}{4}$$

$$B = 0$$

Pour h, k, l tous impairs et $h + k + l = 4n + 1$:

$$A = 96 \left[\cos \frac{5\pi h}{4} . \cos \frac{5\pi k}{4} . \cos \frac{5\pi l}{4}\right.$$
$$\left. - \sin \frac{5\pi h}{4} . \sin \frac{5\pi k}{4} . \sin \frac{5\pi l}{4}\right]$$

$$B = A$$

Pour h, k, l tous pairs et $h + k + l = 4n + 2$:

$$A = 0$$

$$B = - 192 \sin \frac{5\pi h}{4} . \sin \frac{5\pi k}{4} . \sin \frac{5\pi l}{4}$$

$A = B = 0$ si $h = 0$ ou $k = 0$ ou $l = 0$.

Pour h, k, l tous impairs et $h + k + l = 4n + 3$:

$$A = 96 \left[\cos \frac{5\pi h}{4} . \cos \frac{5\pi k}{4} . \cos \frac{5\pi l}{4}\right.$$
$$\left. + \sin \frac{5\pi h}{4} . \sin \frac{5\pi k}{4} . \sin \frac{5\pi l}{4}\right]$$

$$B = - A.$$

Pour la position e nous avons utilisé les mêmes formules. Compte tenu des 32 positions équivalentes, les coefficients 96 et 192 sont doubles, et les coordon-

nées $x = y = z = \frac{3}{8}$ conduisent à remplacer les facteurs $\frac{5\pi}{4}$ par $\frac{3\pi}{4}$.

Pour la détermination de l'intensité des raies on constate donc que le facteur de structure peut toujours s'écrire sous la forme :

$$F = A.f_a + D.f_d + E.f_e$$

A, D, E étant des constantes et f_a, f_d, f_e les facteurs atomiques de diffusion des atomes en position *a*, *d*, *e*.

Les plans cristallographiques se classent alors en six catégories :

h, *k*, *l*	A	D	E
Tous pairs	8	0	0
	8	16	32
	−8	16	32
	0	16	32
Tous impairs	$4\sqrt{2}$	8	0
	$-4\sqrt{2}$	8	0

Les atomes d'oxygène sont en position *e* :

$$f_e = f0$$

Les cations Mg^{++} et Ti^{+++} ne peuvent occuper que les positions *a* (sites tétraédriques) et *d* (sites octaédriques). Deux cas extrêmes de distribution des cations sont possibles :

1° Tous les ions Mg^{2+} occupent les sites tétraédriques et tous les ions Ti^{3+} les sites octaédriques. Le spinelle est alors normal.

2° Les sites tétraédriques sont occupés par la moitié des ions Ti^{3+}, les sites octaédriques étant occupés par l'autre moitié des ions Ti^{3+} et par les ions Mg^{2+}. Le spinelle est alors inverse.

Tous les cas intermédiaires sont possibles. Désignons par β le taux d'inversion, c'est-à-dire le pourcentage d'ions Mg^{2+} dans les sites octaédriques. Si le spinelle est normal, β = 0, s'il est inverse β = 100 p. 100.

Sites tétraédriques	Sites octaédriques	Spinelle
$8\,Mg^{2+}$	$16\,Ti^{3+}$	Normal
$8\,Ti^{3+}$	$8\,Ti^{3+} + 8\,Mg^{2+}$	Inverse
$8(1-\beta)Mg^{2+} + 8\beta Ti^{3+}$	$8\beta Mg^{2+} + 8(2-\beta)Ti^{3+}$	Intermédiaire

En règle générale l'intensité des raies varie suivant la distribution des cations. Toutefois, pour les plans cristallographiques correspondant à *h*, *k*, *l* tous pairs et A = 8, D = 16, E = 32, le facteur de structure s'écrit :

$$F = 8\,[(1-\beta)\,f_{Mg} + \beta f_{Ti}] + 16\left[\frac{\beta f_{Mg} + (2-\beta)f_{Ti}}{2}\right] + 32f0$$

soit :

$$F = 8f_{Mg} + 16f_{Ti} + 32f0.$$

expression indépendante de β.

L'intensité des raies correspondantes : 440, 800 et 844 est donc constante et indépendante du taux d'inversion. Ces raies sont dites invariantes.

Nous avons effectué le calcul de l'intensité des raies dans le cas d'un spinelle normal et dans celui d'un spinelle inverse. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-joint, où figurent également les valeurs des intensités observées.

h k l	I observé	I calc. norm.	I calc. inv.
1 1 1	38	33	0,6
2 2 0	13	14	39
3 1 1	95	100	111
4 0 0	56	56	29
3 3 1	< 3	7	0,2
4 2 2	4	5	14
5 1 1 / 3 3 3	34	31	34
4 4 0	59	59	59
5 3 1	7	5	0,1
6 2 0	< 3	2	6
5 3 3	11	10	11
6 2 2	3	4	1
4 4 4	8	8	4
7 1 1 / 5 5 1	4	3	0,05
6 4 2	< 3	2	7
5 5 3 / 7 3 1	17	18	21
8 0 0	11	9	9
7 5 1 / 5 5 5	13	12	13
8 4 0	13	15	6
9 1 1 / 7 5 3	< 3	3	0,02
9 3 1	12	10	12
8 4 4	34	34	34
9 3 3 / 7 7 1 / 7 5 5	< 3	4	0,2
10 2 0 / 8 6 2	< 3	2	10
9 5 1 / 7 7 3	24	21	24
10 2 2 / 6 6 6	< 3	7	2
9 5 3	< 3	5	0,02

Comme le préconise Huber [33] nous avons choisi pour étalon la raie 440. La figure 9 permet de comparer aisément les résultats obtenus.

On voit immédiatement que la structure inverse est à rejeter. Par contre, aux erreurs de mesure près, l'accord est excellent entre les intensités observées et celles correspondant à la structure normale, il porte sur l'ensemble des raies sensibles.

[33] HUBER, *Thèse Paris*, 1959.

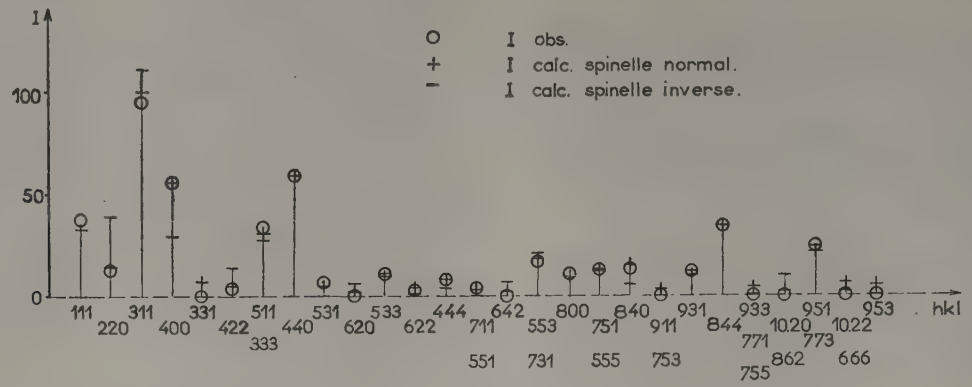

FIG. 9. — *Intensités observées et calculées pour* $MgTi_2O_4$.

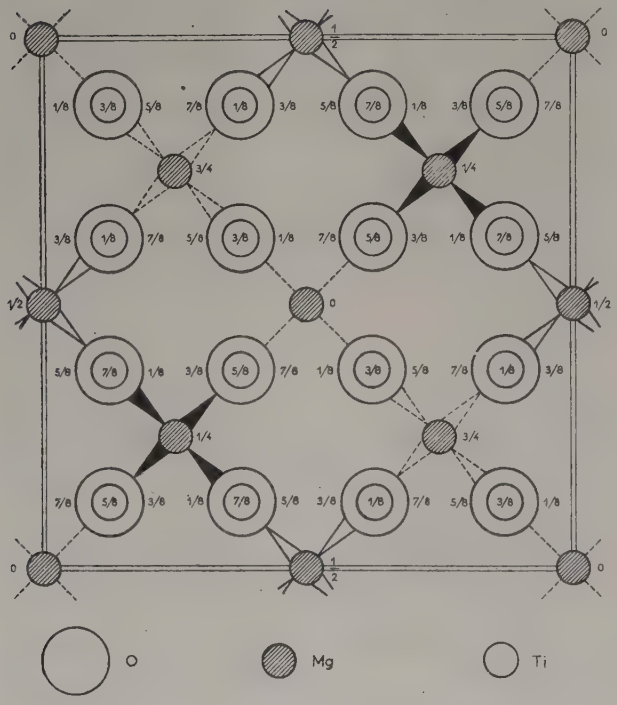

FIG. 10.

Nous avons consigné dans le tableau ci-dessous les rapports des intensités correspondant aux couples de raies sensibles habituellement utilisés :

	Observé	Normal	Inverse
$\frac{I_{400}}{I_{220}}$	4,3	4	0,74
$\frac{I_{422}}{I_{400}}$	0,071	0,089	0,48
$\frac{I_{422}}{I_{440}}$	0,068	0,085	0,24

La figure 10 représente la projection sur le plan 001 de la maille de $MgTi_2O_4$.

La réduction par le carbone d'un mélange de titanates $MgTi_2O_5$ et $MgTiO_3$ donne donc naissance à un spinelle de formule $MgTi_2O_4$ et de structure normale : les ions Ti^{3+} occupent les sites octaédriques et les ions Mg^{2+} les sites tétraédriques.

FIG. 10. — *Projection de la structure de* $MgTi_2O_4$ *sur la face 001 du cube (structure idéalisée).*

IV. — LE SPINELLE $MnTi_2O_4$

1. — Préparation

Comme MgO, MnO ne réagit pas directement avec Ti_2O_3 et la préparation d'un oxyde double nécessite donc l'emploi d'une méthode indirecte.

La méthode utilisée dans le cas du magnésium n'est pas applicable ici, car d'une part le dititanate de manganèse n'a jamais été signalé, d'autre part, à la température qu'exigerait la réduction, le carbone risque de donner naissance au métal ou même à un carbure.

Parmi les métaux susceptibles de donner un oxyde divalent, le manganèse occupe une place particulière : il est moins réducteur que les métaux alcalino-terreux et nettement plus que le zinc, le fer, le cobalt ou le nickel.

Il paraît susceptible de réduire, à température convenable, le dioxyde de titane au degré d'oxydation 3, suivant l'équation :

$$2\,TiO_2 + Mn \rightarrow Ti_2O_3 + MnO$$

Ti_2O_3 et MnO étant alors dans des conditions optima pour se combiner :

$$Ti_2O_3 + MnO \rightarrow MnTi_2O_4.$$

Nous aurions alors la réaction globale :

$$Mn + 2\,TiO_2 \rightarrow MnTi_2O_4.$$

A. **Appareillage utilisé.** — Nous avons utilisé un four Kanthal Super et un tube-laboratoire en alumine frittée, comme lors de la préparation de $MgTi_2O_4$. Mais nous avons opéré en enceinte fermée sous pression d'une atmosphère d'argon. La nacelle en alumine frittée est placée dans un tube protecteur, du même matériau, fermé à une extrémité.

B. **Réduction.** — Nous avons d'abord tenté de réduire TiO_2 par un excès de manganèse finement pulvérisé, en chauffant le mélange pastillé 40 heures à 1 000° C. Le métal en excès est facilement éliminé à l'acide chlorhydrique dilué. Après rinçage et séchage du produit obtenu, le spectre Debye-Scherrer montre qu'il s'agit d'un mélange de Ti_2O_3 de MnO et d'une phase inconnue, cubique à faces centrées.

Le manganèse fondant à 1 250° C, nous avons alors effectué une réduction à une température un peu supérieure : 1 300° C, dans l'espoir d'obtenir une réaction plus rapide et plus complète. Effectivement le diagramme X révèle après 10 heures de chauffe la présence d'une faible quantité de MnO et de Ti_2O_3.

Nous avons finalement mis au point la méthode de préparation suivante :

L'oxyde TiO_2 est disposé dans la nacelle avec un grand excès de manganèse en morceaux, au moins six fois la quantité théorique ; le mélange est chauffé 5 heures à 1 400° C.

Après refroidissement, le produit mi-fondu, mi-fritté, est concassé puis traité à l'acide chlorhydrique au 1/4 pour éliminer la majeure partie du manganèse. Après séchage, le solide résiduel est très finement pulvérisé au mortier d'alumine, puis traité 10 heures à l'acide chlorhydrique au 1/10, à l'abri de l'air, en tube scellé soumis à agitation mécanique.

La poudre obtenue est lavée à l'eau, à l'alcool, puis séchée. Le diagramme X indique la présence de la phase inconnue à l'exclusion de toute autre. Comme d'ailleurs tous les oxydes mixtes du titane trivalent, le produit est d'un noir intense, l'analyse chimique permet d'en déterminer la formule.

C. **Analyse chimique.** — Le produit obtenu est mis en solution par fusion au pyrosulfate de potassium et repris à l'acide sulfurique.

Le manganèse est séparé du titane de la manière suivante :

La solution est traitée par l'ammoniaque en excès de façon à précipiter TiO_2 hydraté et $Mn(OH)_2$. On ajoute immédiatement de l'acide acétique concentré et on porte le tout à ébullition. La majeure partie du manganèse passe alors en solution. Le précipité résiduel est filtré, puis légèrement calciné.

Il contient un peu de manganèse, qui passe à l'état de manganate par fusion au carbonate de sodium. Un traitement à l'eau froide permet d'extraire le manganate; le filtrat obtenu est ajouté à celui contenant la majeure partie du manganèse. On effectue, si besoin est, une seconde opération jusqu'à obtention d'un résidu solide parfaitement blanc. Celui-ci est mis en solution par attaque au pyrosulfate ; on précipite l'hydroxyde de titane à l'ammoniaque et on calcine à l'état de TiO_2.

La solution contenant le manganèse est traitée par une goutte de bisulfite. Le manganèse est précipité après ébullition sous forme de phosphate ammoniaco-manganeux, qui est ultérieurement calciné à l'état de pyrophosphate.

L'oxygène est obtenu par différence.

La composition du produit répond très sensiblement à la formule $MnTi_2O_4$:

	p. 100 exp.	p. 100 théor.
Mn.	25,6	25,6
Ti	43,0	44,6
O	31,4	29,8
$\frac{Mn}{Ti}$ atom. . . .	0,52	0,500

La réduction de TiO_2 par le manganèse métallique s'effectue donc selon le schéma :

$$2\,TiO_2 + Mn \rightarrow Ti_2O_3 + MnO$$
$$Ti_2O_3 + MnO \rightarrow MnTi_2O_4$$

2. — Structure de $MnTi_2O_4$

Nous avons déterminé la structure de $MnTi_2O_4$ à partir de son spectre Debye-Scherrer. Les distances réticulaires observées, obtenues par dépouillement du diagramme, sont consignées dans le tableau ci-joint.

Toutes les raies s'indexent dans le système cubique à faces centrées. Nous avons mesuré le paramètre par extrapolation :

$$a = 8{,}600 \pm 0{,}002\ \text{Å}.$$

Toutes les raies observées satisfont aux conditions d'existence du groupe d'espace $Fd3m$: indices de même parité et raies Okl telles que $k + l = 4n$.

h k l	*d* mesuré	*d* calculé
1 1 1	4,85	4,965
2 2 0	3,01	3,040
3 1 1	2,57	2,593
2 2 2	2,46	2,483
4 0 0	2,138	2,150
4 2 2	1,742	1,755
5 1 1 / 3 3 3	1,649	1,655
4 4 0	1,513	1,520
6 2 0	1,354	1,360
5 3 3	1,308	1,311
6 2 2	1,291	1,296
4 4 4	1,234	1,241
6 4 2	1,148	1,149
5 5 3 / 7 3 1	1,117	1,119
8 0 0	1,074	1,075
8 2 2 / 6 6 0	1,013	1,013
7 5 1 / 5 5 5	0,993	0,9930
8 4 0	0,960	0,9615
9 3 1	0,902	0,9015
8 4 4	0,873	0,8777
10 2 0 / 8 6 2	0,843	0,8433
9 5 1 / 7 7 3	0,831	0,8314

La densité a été mesurée au picnomètre :

$$d = 4{,}37 \pm 0{,}05.$$

Le volume de la maille déduit du paramètre et la densité imposent à celle-ci huit motifs $MnTi_2O_4$.

$MnTi_2O_4$ a donc comme $MgTi_2O_4$ une structure spinelle.

La comparaison entre les intensités calculées et les intensités observées confirme cette structure et permet de préciser la répartition des cations.

Le calcul des intensités est mené exactement comme pour $MgTi_2O_4$. Il suffit de remplacer le facteur atomique de diffusion du magnésium : $f_{Mg^{2+}}$ par celui du manganèse $f_{Mn^{2+}}$.

Nous avons consigné dans le tableau ci-joint les valeurs des intensités calculées dans l'hypothèse d'un spinelle normal et dans celle d'un spinelle inverse, en y joignant les valeurs des intensités observées.

h k l	I observé	I spinelle normal	I spinelle inverse
1 1 1	< 2	1	9
2 2 0	31	36	24
3 1 1	100	108	102
2 2 2	2	2	2
4 0 0	21	22	32
4 2 2	13	13	9
5 1 1 / 3 3 3	35	33	31
4 4 0	52	52	52
6 2 0	5	5	3
5 3 3	10	11	10
6 2 2	2	2	3
4 4 4	2	3	4
6 4 2	5	6	4
5 5 3 / 7 3 1	19	20	22
8 0 0	7	8	8
8 2 2 / 6 6 0	5	3	2
7 5 1 / 5 5 5	13	12	12
8 4 0	5	5	7
9 3 1	12	11	10
8 4 4	29	28	28
10 2 0 / 8 6 2	9	8	6
9 5 1 / 7 7 3	22	21	20

La figure 11 permet une comparaison aisée des résultats obtenus.

Les valeurs du facteur atomique de diffusion du manganèse sont proches de celles du titane, alors que celles du magnésium étaient environ deux fois plus faibles.

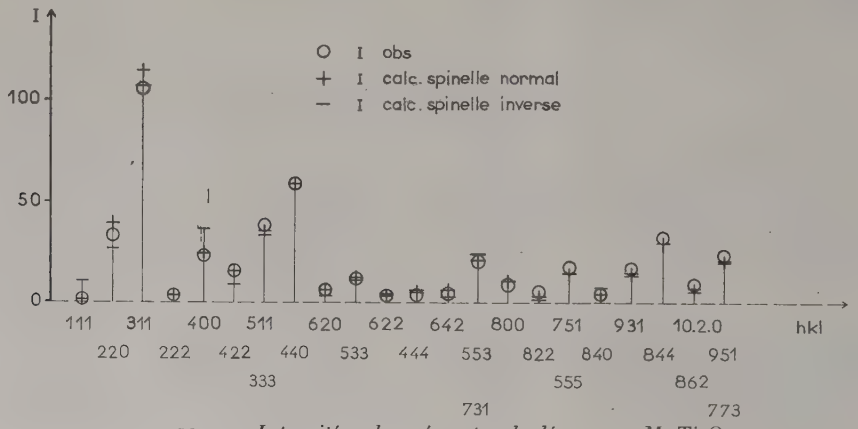

FIG. 11. — *Intensités observées et calculées pour* $MnTi_2O_4$.

Il en résulte que la répartition des cations a une influence très atténuée sur les intensités des raies : le nombre de raies sensibles est environ trois fois plus faible et les écarts d'intensité beaucoup plus réduits.

Le tableau ci-après comporte les rapports des intensités correspondant à trois couples de raies sensibles. Le rapport I_{422}/I_{440} est le plus significatif car sa valeur n'est pas affectée si les atomes d'oxygène n'occupent pas exactement leur position théorique (Huber) [33].

	I observé	I normal	I inverse
$\frac{I_{400}}{I_{220}}$	0,68	0,61	1,33
$\frac{I_{422}}{I_{400}}$	0,62	0,59	0,28
$\frac{I_{422}}{I_{440}}$	0,25	0,25	0,17

Nous en concluons que $MnTi_2O_4$ est, aux erreurs de mesure près, un spinelle normal, comme $MgTi_2O_4$.

Ce sont les premiers spinelles du titane trivalent signalés jusqu'ici.

3. — Étude thermodynamique de la réduction

Soit ΔG la variation d'énergie libre correspondant à la réaction :

$$2\ TiO_2 + Mn \rightarrow Ti_2O_3 + MnO \qquad (1)$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT\ \mathrm{Log}\ \frac{a_{Ti_2O_3} \cdot a_{MnO}}{a_{Mn} \cdot a^2_{TiO_2}}$$

où ΔG^0 est la variation d'énergie libre standard. Nous avons opéré à deux températures : 1 000° C et 1 400° C.

1° A 1 000° C tous les constituants sont solides.

2° A 1 400° C le manganèse est liquide et sa tension de vapeur est de 20 mm de mercure environ. Nous opérons sous argon à la pression atmosphérique avec un grand excès de métal. Contrairement au sodium, le manganèse ne se dépose pas dans les parties froides de l'appareil ; nous pouvons donc admettre que la vapeur est en équilibre avec le liquide.

Aux deux températures envisagées nous poserons donc :

$$\Delta G = \Delta G^0.$$

Nous pouvons considérer la réaction (1) comme la somme membre à membre des trois réactions suivantes :

$$2\ TiO_2 \rightarrow 2\ Ti + 2\ O_2 \qquad (a)$$
$$2\ Ti + 3/2\ O_2 \rightarrow Ti_2O_3 \qquad (b)$$
$$Mn + 1/2\ O_2 \rightarrow MnO \qquad (c)$$

A 1 000° C :

$$\Delta G^0_{(a)} = +\ 341{,}8\ \text{kcal}$$
$$\Delta G^0_{(b)} = -\ 280{,}3\ \text{kcal}$$
$$\Delta G^0_{(c)} = -\ 69{,}9\ \text{kcal}.$$

A 1 400° C :

$$\Delta G^0_{(a)} = +\ 308\ \text{kcal}$$
$$\Delta G^0_{(b)} = -\ 256{,}2\ \text{kcal}$$
$$\Delta G^0_{(c)} = -\ 62{,}2\ \text{kcal}.$$

Les valeurs de ΔG^0 relatives aux réactions (*a*) et (*b*) sont données par les tables de John Elliot et Molly Gleiser [32], celles relatives à la réaction (*c*) par le *Recueil des données thermodynamiques à l'usage des sidérurgistes* établi d'après les données de K. K. Kelley [34]. Une simple addition algébrique permet d'obtenir ΔG^0 relatif à la réaction globale (1). Ainsi :

à 1 000° C $\quad \Delta G^0 = -\ 8{,}4$ kcal

et :

à 1 400° C $\quad \Delta G^0 = -\ 10{,}4$ kcal.

Ces valeurs sont négatives. La réaction s'effectue donc dans le sens indiqué par l'expérience. MnO et Ti_2O_3 réagissent d'ailleurs ultérieurement pour donner $MnTi_2O_4$, facilitant ainsi la réduction de TiO_2.

Il est intéressant de comparer le comportement du manganèse à celui du nickel, dont les propriétés réductrices pouvaient paraître *a priori* assez voisines.

Cette étude a été effectuée en collaboration avec M. Onillon. Un mélange de Ti_2O_3 et NiO est pastillé et chauffé 15 heures à 1 000° C sous argon ; l'analyse radiocristallographique indique alors la formation d'une importante quantité de nickel métallique :

$$Ti_2O_3 + NiO \rightarrow 2\ TiO_2 + Ni. \qquad (1)$$

Il faut donc admettre l'impossibilité de la réaction inverse :

$$2\ TiO_2 + Ni \rightarrow Ti_2O_3 + NiO. \qquad (2)$$

Un calcul analogue au précédent donne à 1 000° C pour la réaction (1) une variation d'énergie libre :

$$\Delta G = +\ 31{,}4\ \text{kcal}.$$

Cette valeur positive confirme l'impossibilité de préparer un oxyde mixte de titane trivalent et de nickel,

[34] *Recueil de données thermodynamiques à l'usage des sidérurgistes.* Publication I. R. S. I. D., Saint-Germain-en-Laye.

non seulement par réduction de TiO_2 par le métal, mais également à partir des oxydes simples.

Ce résultat illustre le caractère fortement réducteur de l'oxyde Ti_2O_3.

4. — Solution solide $MnTi_2O_4$ — Mn_2TiO_4

L'orthotitanate de manganèse Mn_2TiO_4 possède comme $MnTi_2O_4$ une structure spinelle (J. R. Cain) [35]. La valeur du paramètre ($a = 8{,}687$ Å) est voisine de celle de $MnTi_2O_4$ ($a = 8{,}600$ Å). Les deux composés paraissaient donc susceptibles *a priori* de former une solution solide.

Nous avons chauffé 10 heures à 1 100° C un mélange, préalablement pastillé, de métatitanate de manganèse $MnTiO_3$ et de manganèse métallique en excès finement pulvérisé. Le produit obtenu est broyé et lavé à l'acide chlorhydrique au dixième de façon à éliminer totalement le métal résiduel.

L'analyse radiocristallographique indique la présence d'une phase unique, cubique à faces centrées ; en fait, le spectre obtenu s'indexe de la même façon que celui de $MnTi_2O_4$, mais les distances réticulaires sont un peu plus grandes.

L'analyse chimique a été effectuée exactement comme dans le cas de $MnTi_2O_4$ et a donné les résultats suivants :

Mn p. 100	41,6
Ti p. 100	30,9
O p. 100	27,5
Rapport atomique $\frac{Mn}{Ti}$.	1,17

On en déduit une formule globale $Mn_{1,62}\ Ti_{1,38}\ O_4$.

Du fait de la présence d'une phase unique, le produit obtenu doit être considéré comme une solution solide des deux spinelles $MnTi_2O_4$ et Mn_2TiO_4 de proportions 0,38 $MnTi_2O_4$ + 0,62 Mn_2TiO_4.

La formule générale de la phase obtenue s'écrit :

$$Mn^{2+}_{1+x}\,Ti^{3+}_{2(1-x)}\,Ti^{4+}_{x}\,O_4$$

ou encore :

$$x\ Mn_2TiO_4 + (1-x)\ MnTi_2O_4$$

avec $0 < x < 1$.

L'analyse radiocristallographique qui permet, en corrélation avec l'étude chimique, de mettre en évidence cette solution solide, ne convient pas à une étude plus approfondie. Elle ne permet pas en effet de distinguer les ions Ti^{3+} et Ti^{4+} qui ont pratiquement les mêmes facteurs atomiques de diffusion ; le facteur atomique de diffusion du manganèse est de plus très voisin de celui du titane.

L'analyse magnétique de la structure, après étude préalable des composés limites Mn_2TiO_4 et $MnTi_2O_4$, donnerait beaucoup plus de renseignements. Il peut paraître souhaitable également de soumettre les produits obtenus à des mesures de conductibilité électrique, particulièrement appropriées du fait de la présence d'un cation dans deux états de valence différents.

V. — CONCLUSIONS

Deux circonstances rendent particulièrement difficile la préparation de composés oxygénés ternaires du titane trivalent :

1° La faible réactivité de l'oxyde Ti_2O_3.

2° Le caractère fortement réducteur du titane trivalent.

Les procédés habituels d'obtention des composés ternaires, en particulier la coprécipitation, ne sont pas utilisables en raison de la formation de composés du titane tétravalent.

Le caractère fortement réducteur de l'ion Ti^{3+} explique que, lorsque Ti_2O_3 réagit avec un oxyde métallique, il n'y a généralement pas combinaison, mais réduction au stade métallique. Il en est ainsi, par exemple, pour les oxydes de sodium Na_2O et de nickel NiO, dont les énergies libres de formation sont pourtant relativement élevées.

La très grande réactivité de l'oxyde de lithium et sa stabilité thermique ont permis de préparer $LiTiO_2$ par synthèse à partir de Ti_2O_3 et de l'oxyde Li_2O, ou mieux du carbonate Li_2CO_3. $LiTiO_2$ est cubique ($a = 4{,}140$ Å) de type NaCl. La distribution des cations Li^+ et Ti^{3+} dans les sites octaédriques est de caractère statistique. Aucune variété ordonnée de basse température de $LiTiO_2$ n'a été mise en évidence.

Les oxydes Ti_2O_3 et MgO ne réagissent pas, même à haute température. Nous avons toutefois réussi à préparer un composé $MgTi_2O_4$ par une méthode indirecte : réduction par le carbone à 1 400° C d'un mélange de titanates de magnésium, la magnésie en excès a été éliminée à l'acide chlorhydrique. $MgTi_2O_4$ présente la structure spinelle ($a = 8{,}474$ Å) ; la distribution des cations est de type normal, les ions Ti^{3+} occupant les sites octaédriques du réseau compact des ions oxygène.

Une autre méthode indirecte a permis de préparer un composé $MnTi_2O_4$: la réduction de TiO_2 par un excès de manganèse métallique à 1 400° C ; après réaction le métal résiduel est éliminé à l'acide chlorhydrique.

[35] J. R. CAIN, *Chem. Met. Eng.*, 1920, **23**, 879.

$MnTi_2O_4$ est également de type spinelle ($a = 8{,}600$ Å) avec répartition normale des cations, les ions Ti^{3+} occupant les lacunes octaédriques.

Aucun spinelle du titane trivalent n'avait été signalé jusqu'ici.

Nous avons obtenu des solutions solides entre les phases $MnTi_2O_4$ et Mn_2TiO_4, par réduction partielle du métatitanate $MnTiO_3$ par le manganèse métallique. Celles-ci, de formule $Mn^{2+}_{(1+x)}Ti^{3+}_{2(1-x)}Ti^{4+}_{x}O_4$, contiennent des ions titane à deux degrés de valence différents.

La formation de composés oxygénés ternaires du titane trivalent suppose dans tous les cas que l'oxyde correspondant au second cation soit suffisamment stable pour échapper à la réduction.

Autrement dit, en admettant que toutes les phases intervenant dans les réactions soient condensées, les variations d'énergie libre des réactions :

$$Ti_2O_3 + 1/2\,O_2 \rightarrow 2\,TiO_2 \qquad (1)$$

et :

$$M + 1/2\,O_2 \rightarrow MO \qquad (2)$$

ou :

$$2\,M + 1/2\,O_2 \rightarrow M_2O$$

devront être telles à la température de réaction que :

$$\Delta G_1^0 > \Delta G_2^0$$

La figure 12 donne les variations d'énergie libre d'un certain nombre de systèmes en fonction de la température.

Les courbes obtenues, qui sont pratiquement des droites, sont limitées par le point d'ébullition du métal. Elles illustrent de façon flagrante les résultats obtenus : Ti_2O_3 est incontestablement l'oxyde trivalent le plus réducteur.

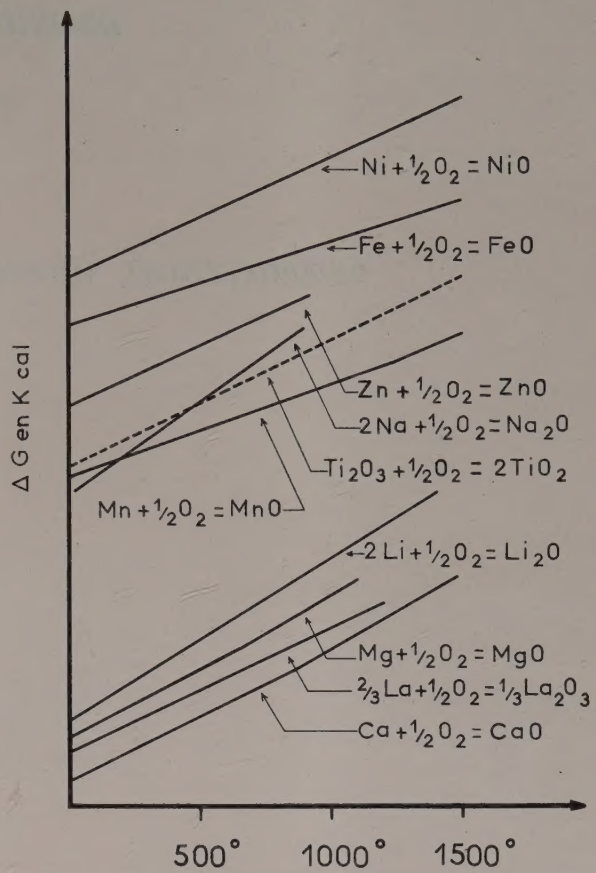

FIG. 12. — *Énergie libre de formation d'un certain nombre d'oxydes en fonction de la température. La droite en pointillé correspond à l'oxydation de* Ti_2O_3 *en* TiO_2.

Dans les deux oxydes mixtes du titane trivalent antérieurement signalés : la pérovskite $LaTiO_3$ *et le composé* $CaTi_2O_4$ *orthorhombique, l'ion* Ti^{3+} *occupait des sites octaédriques. Il en est de même pour ceux que nous avons obtenus. Nous en déduisons que l'ion titane trivalent a une préférence marquée pour la coordinence 6 dans les réseaux cristallins.*

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Notre travail a porté sur l'étude des propriétés chimiques des oxydes TiO et Ti_2O_3.

L'action dismutante du gaz chlorhydrique et du soufre montre que TiO ne doit pas être considéré comme un véritable oxyde divalent. C'est un oxyde de type métallique et son comportement est celui d'une solution solide d'oxygène dans la maille cubique à faces centrées du titane β. Il se rapproche à ce titre du nitrure TiN et du carbure TiC, avec lesquels il donne d'ailleurs des cristaux mixtes.

L'oxyde Ti_2O_3 est par contre un véritable oxyde trivalent. Comme l'oxyde de fer Fe_2O_3 il donne avec l'oxyde de lithium Li_2O un composé ternaire $LiTiO_2$, à structure désordonnée de type NaCl. A l'instar des autres oxydes trivalents il donne naissance à des spinelles avec les oxydes divalents MgO et MnO : $MgTi_2O_4$ et $MnTi_2O_4$. *Dans tous les composés ternaires oxygénés connus, l'ion* Ti^{3+} *est hexacoordonné.*

C'est le plus réducteur des oxydes trivalents. Il réduit à l'état métallique tous les oxydes dont l'énergie libre de formation est supérieure à celle de TiO_2 à partir de Ti_2O_3 :

$$Ti_2O_3 + 1/2\,O_2 \rightarrow 2\,TiO_2$$

propriété qui limite singulièrement le nombre de composés ternaires oxygénés possible.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

VU ET APPROUVÉ :

Bordeaux, le 26 janvier 1962.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

G. BRUS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Bordeaux, le 30 janvier 1962.

Le Recteur de l'Académie de Bordeaux,

J. BABIN.

A. LECERF

Imprimé avec les *Annales de Chimie.* *Le Gérant :* G. MASSON

DÉPÔT LÉGAL : 1962, 3e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3888, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A., LAVAL, N° 4490. — 9-1962.

Thèse publiée par les *ANNALES DE CHIMIE*, 13e Série, Tome 7, 1962